

MTA Doktori Értekezés

**A FINOMÍTÓ HIDROGÉNEZÉS
KATALIZÁTORAINAK AKTIVÁLÁSA**

Korányi Tamás

2008

TARTALOMJEGYZÉK

1. BEVEZETÉS	1
2. ÁLTALÁNOS IRODALMI ÁTTEKINTÉS	4
2.1. Hagyományos katalizátorok előállítása és aktiválása	4
2.2. A hagyományos katalizátorok szerkezeti modelljei.....	8
2.3. Egyfémű és foszfor tartalmú (új típusú) katalizátor modellek	10
2.4. Az aktív fázis és a reaktáns közötti kölcsönhatás	12
2.5. Zeolitok és mezopórusos anyagok mint lehetséges katalizátor hordozók	13
2.6. Zeolitok jellemzése ¹²⁹ Xe NMR módszerrel.....	16
2.7. Foszfor tartalmú modellvegyületek és katalizátorok előállítása	19
3. CÉLKITŰZÉSEK.....	23
4. KÉTFÉMES HAGYOMÁNYOS KATALIZÁTOROK	26
4.1. Előzmények.....	26
4.2. Hordozómentes (Co)-Mo oxidok aktiválása	27
4.2. Szén és alumínium-oxid hordozós (Co)-Mo oxidok aktiválása.....	31
4.3. Ni-W(Mo)/Al ₂ O ₃ és Ni-W/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ katalizátorok savassága	38
4.4. Ni-W/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ katalizátorok jellemzése ²⁹ Si NMR-rel.....	40
4.5. Ni-W(Mo)/Al ₂ O ₃ és Ni-W/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ katalizátorok tiofén HDS aktivitása	41
5. EGYFÉMES ZEOLIT HORDOZÓS NIKKEL- (KOBALT-) SZULFIDOK.....	43
5.1. A zeolitok összetétele és szerkezetük jellemzésének kísérleti részletei	43
5.2. Nem szulfidált (oxidformájú) zeolitok vizsgálata.....	46
5.2.1. FAU (Y), MFI (ZSM-5) és MOR zeolitok savassága.....	46
5.2.2. Tiofén adszorpciója FAU, MFI és MOR zeolitokon	50
5.2.3. Nem szulfidált (oxidformájú) NiNaY zeolitok vizsgálata ¹²⁹ Xe NMR-rel.....	54
5.3. Szulfidált zeolitok szerkezetének vizsgálata.....	59
5.3.1. NiNaY, CoHY és CoZSM5 zeolitok savassága.....	59
5.3.2. Szulfidált NiNaY zeolitok vizsgálata ¹²⁹ Xe NMR-rel	61
5.4. A zeolitok savasságának és HDS aktivitásának kapcsolata	64
6. ÚJTÍPUSÚ NIKKEL-FOSZF(OSZULF)ID KATALIZÁTOROK	68
6.1. Hordozómentes Co- és Ni- foszfidok, foszfoszulfidok és foszfátok	68
6.1.1. A modellvegyületek előállítása.....	68
6.1.2. A modellvegyületek jellemzése	69
6.1.3. A modellvegyületek tiofén HDS és kinolin HDN katalitikus aktivitása	75

6.2. Szilícium-dioxid hordozós Ni(-P) katalizátorok	81
6.2.1. Az Ni(-P)/SiO ₂ katalizátorok előállítása	81
6.2.2. Az Ni(-P)/SiO ₂ katalizátorok jellemzése XRD-vel és DOC-vel.....	81
6.2.3. Az Ni(-P)/SiO ₂ katalizátorok tiofén HDS és kinolin HDN aktivitása	84
6.3. SBA-15 és CMK-5 hordozós nikkel-foszfid katalizátorok.....	88
6.3.1. Az Ni-P/SBA-15 és Ni-P/CMK-5 katalizátorok előállítása.....	88
6.3.2. Az Ni-P/SBA-15 és Ni-P/CMK-5 katalizátorok jellemzése	89
6.3.3. Az Ni-P/SBA-15 és Ni-P/CMK-5 katalizátorok aktivitása és szelektivitásai.....	95
7. ÖSSZEFOGLALÁS.....	106
KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS	115
HIVATKOZÁSOK	116

1. BEVEZETÉS

A vegyiparban nagyon fontos szerepe van a katalitikus folyamatoknak. A heterogén katalízist széles körben használják a kőolajfeldolgozó iparban, többek között a reformálásban, a hidrokrakkolásban és a finomító hidrogénezésben (hydrotreating, hydroprocessing). A feldolgozott anyagmennyiség tekintetében a finomító hidrogénezés folyamata az első, a felhasznált katalizátor mennyiség tekintetében pedig harmadik az ipari katalizátorok között [1, 2]. Egyre aktívabb és szelektívebb katalizátorokra van szükség, ugyanakkor a rendelkezésre álló nyersolaj készletek heteroatom tartalma egyre nagyobb. Jelenleg 50 ppm kéntartalmú (EN590) gázolaj használata megengedett, 2009-től 10 ppm a határérték, de további csökkentés várható, ami újabb és jobb katalizátorokat igényel [3].

A finomító hidrogénezés során a kőolajlepirásban nyert frakciókat megfelelő katalizátorokon (általában hordozós fém-szulfidokon) hidrogénnel kezelik nagy nyomáson (30 - 80 bar között) és magas hőmérsékleten (623 – 723 K) a heteroatomok (**kén** – hidrogénező kéntelenítés, hidrodészulfurálás, **HDS**, **nitrogén** – hidrogénező nitrogéntelenítés, hidrodenitrogénezés, **HDN**, **oxigén** – hidrodeoxigénezés, **HDO**, **fém** – hidrogénező fémtelenítés, hidrodemetallation, **HDM**) minél nagyobb mértékű eltávolítása céljából. A heteroatomok eltávolítása több szempontból is fontos. Az üzemanyagok elégetése során a heteroatomokból környezetszennyező kén- és nitrogén-oxidok keletkeznek, amelyek a kipufogó katalizátorokat is mérgezik. A légszennyezésen felül ezek az oxidok korróziót is okoznak. A kőolajfrakciók további feldolgozása során használt katalizátorokat a kén- és a fémtartalom mérgezi [4].

A finomító hidrogénezés hagyományos katalizátorai molibdén- (vagy volfrám-) és kobalt- (vagy nikkel-) szulfidok γ -Al₂O₃ hordozón. Mivel az előbbieket általában jóval aktívabbak az utóbbiaknál a katalitikus folyamatban, ezért a molibdén- (vagy volfrám-) szulfidokat hagyományosan katalizátornak, a kobalt- (vagy nikkel-) szulfidokat pedig a molibdén aktivitás promotorának tekintik (a vegyes Co-Mo- vagy Ni-Mo-szulfidok aktívabbak a molibdén-szulfidoknál) [5, 6]. Ezzel szemben ebben a dolgozatban olyan zeolit hordozós nikkel-szulfidokat is be fogok mutatni, amelyek önmagukban is katalizátornak tekinthetők, mivel az alumínium-oxid hordozós ipari katalizátoroknál nagyobb kezdeti aktivitást mutatnak. A kobaltot inkább a HDS-ben, a nikkelt pedig a HDN-ben használják promotorként, mivel utóbbi erősebb hidrogénező funkciója a HDN-ben fontosabb [2]. Molibdén helyett volfrámot utóbbi költségesebb volta miatt csak speciális esetekben (pl. aromások hidrogénezésére) használnak [7], de volfrám tartalmú katalizátorokkal is foglalkozom a dolgozatban. Molibdén (vagy volfrám) és kobalt (vagy nikkel)-en kívül a

finomító hidrogénezés katalizátorai ún. módosító elemeket is tartalmazhatnak, amelyek a katalizátor katalitikus és mechanikai tulajdonságait változtatják meg. A legfontosabb módosító elem, másnéven additív a foszfor [8].

A finomító hidrogénezés új típusú katalizátorai a hagyományos Co(Ni)-Mo/Al₂O₃-nál nagyobb aktivitást mutató SiO₂ hordozós átmenetifém-foszfidok [9]. Mi mondtuk ki először, hogy ezekben a katalizátorokban a foszfor nemcsak additív, hanem egy új aktív fázis, Ni₂P formájában van jelen [10, 11, 12]. Foszfoszulfidokat is javasoltak lehetséges aktív fázisoknak az Ni₂P részecskék felületén [9]. Ezek pontos sztöchiometriája még nem ismert, de a kéntartalom maximális mértéke csak a foszfortartalom 5 %-a lehet [13].

A finomító hidrogénezés katalizátorai szulfid- ill. fosz(foszul)fid-formájukban aktívak, de a hordozóra legtöbbször oxidformában (amit prekurzornak neveznek) viszik fel a katalizátor előállításakor. A hordozó (szén-, alumínium-oxid-, szilícium-dioxid-, zeolit- és mezopórusos hordozók), az előkezelések (impregnálás módja, kalcinálási hőmérséklet) és az aktiválás (előkezelés nélkül, előredukálás, szulfidálás kénhidrogénnel vagy tiofénnel) hatását is vizsgálom a hordozómentes modellvegyületeken és a különböző katalizátorokon. Az így előállított katalizátorok jellemzésére használt igen sokféle módszer közül a röntgen fotoelektron spektroszkópiát (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS), a ¹²⁹Xe és ³¹P magmágneses rezonancia (Nuclear Magnetic Resonance, NMR) spektroszkópiát és az infravörös (infrared, IR) spektroszkópiát emelem ki.

A katalizátorok kialakulásának legfontosabb folyamata a prekurzornak szulfidálással, vagy - a foszfid katalizátorok esetében - redukálással történő aktiválása. Az oxidforma azért prekurzor, mert az aktiválás során átalakul, ezért klasszikus értelemben nem lehet katalizátornak tekinteni. Az adott katalizátor tágabb értelemben vett aktiválása (a szilárd prekurzor aktív fázissá alakulása [14]) sokszor jóval bonyolultabb folyamat a szűkebb értelemben vett aktiválásnál, az egyszerű szulfidálódásnál vagy redukálódásnál.

A katalitikus aktivitást általánosan elfogadott módszerekkel jellemezzük, mint tiofén- és dibenzotiofén- (DBT) HDS-sel, valamint *orto*-metil-anilin- (OMA), piridin- és kinolin-HDN-nel teszteljük a katalizátor mintákat légköri- vagy nagynyomáson. A tiofén és a piridin egy egyszerű pszeudo elsőrendű konszekutív HDS vagy HDN reakció során buténeken vagy piperidinen keresztül szénhidrogénekké alakul át. A katalitikus HDS aktivitás mértékének ezért a reakciósebességi állandó (k_{HDS} , k_{HDN}) vagy a tiofén ill. piridin konverzió tekinthető. A DBT és OMA két-két párhuzamos reakcióúton alakul át szénhidrogén végtermékekké és a katalitikus aktivitás szintén pszeudo elsőrendű reakciósebességi állandóval jellemezhető. A kinolin (Q) HDN reakciósémája hasonlóan bonyolult: az első lépésben egy gyors egyensúlyi

reakcióban 1,2,3,4-tetrahidro-kinolinná (THQ-1) alakul, majd különböző nitrogéntartalmú vegyületeken át nitrogénmentes szénhidrogének a végtermékek. A kinolin HDN katalitikus aktivitás mértéke ezért a Q és THQ-1 konverziójának összege vagy a szénhidrogének hozama.

A dolgozatban tárgyalt témákban az eredmények egy részét nem tudományos közleményekben, hanem kutatási jelentésekben publikáltuk. Ezért nem tézisszerű, hanem hagyományos értekezést írtam. Egyes szám első személyben ismertetem azokat a kísérleteket (vegyületek és katalizátorok előállítását és különféle méréseket), amelyeket saját magam végeztem el. Mivel a kísérletek befejezése óta néhány következtetés elkerülhetetlenül túlhaladottá vált, ezért ezek nem kerültek be a dolgozatba, tehát az értekezés nem egyszerűen az angol nyelvű közlemények magyar fordítása. Ugyanakkor terjedelmi okokból nem kívántam minden kísérletet és eredményt részletesen tárgyalni, ilyenkor az eredeti cikkekre hivatkozom.

Mivel a témák igen szerteágazók, nem kívántam hagyományos irodalmi összefoglalót írni a hidrogénező finomítás teljes irodalmából. Erről kiváló áttekintő cikkek állnak rendelkezésre, amelyekre részben már hivatkoztam, ill. a megfelelő helyen majd hivatkozni fogok. Ezért azt a megoldást választottam, hogy a következő fejezetben egy viszonylag rövid áttekintést adok a hidrodesszulfurálás és a hidrogenitrogénezés irodalmából, különös tekintettel a hagyományos Co(Ni)-Mo/Al₂O₃ katalizátorok előállítására és aktiválására, a hagyományos és új típusú (molibdén-szulfidot nem tartalmazó) szerkezeti modellekre és aktív fázisokra, valamint az aktív fázis és a reaktáns közötti kölcsönhatásra. Ezt követi a zeolitok és mezopórusos anyagok, mint lehetséges katalizátorhordozók és az ezekben lévő üregek jellemzésére használt ¹²⁹Xe NMR módszer ismertetése. Az irodalmi összefoglalót a foszfor tartalmú modellvegyületek előállítása irodalmának ismertetésével zárom. Az általános irodalmi összefoglalót követik a különféle katalizátorokat tárgyaló fejezetek.

Az értekezés felépítése azt a logikát követi, hogy a hagyományos rendszerek tárgyalása után egyre újszerűbb, eredetibb katalizátorokat ismertetek. Ezek szerint az „Általános irodalmi áttekintését” (2. fejezet) követik a „Célkitűzések” (3. fejezet), majd a „Kétfémes hagyományos katalizátorok” (4. fejezet) tárgyalása következik. Az „Egyfémes zeolit hordozós nikkel- (kobalt-) szulfidok” (5. fejezet) után áttérek az „Új típusú nikkel-foszf(oszulf)id katalizátorok” (6. fejezet) ismertetésére.

2. ÁLTALÁNOS IRODALMI ÁTTEKINTÉS

A finomító hidrogénezés irodalmát 1994-ig legteljesebben Topsøe, Clausen és Massoth monográfiája [1] dolgozza föl több mint 1500 hivatkozással. A könyv főleg a hagyományos Co(Ni)-Mo(W)/Al₂O₃ katalizátorok jellemzését, a katalitikus reakció kinetikáját és mechanizmusát, valamint a hagyományos katalizátorok szerkezete és aktivitása közötti összefüggést tárgyalja. Eijsbouts közleménye [15] szintén a hagyományos katalizátorokat tárgyalja hasonló szerkezetben, de csak 40 oldal terjedelemben. A hagyományos finomító hidrogénezés katalizátorainak irodalmát tekinti át Delmon [14] az aktiválást hangsúlyozva és Prins [7] főleg a reakciómechanizmusokat tárgyalva. Startsev [16] szintén a reakciómechanizmusokat ismerteti. Iwamoto és Grimblot [8] 2000-es közleménye a foszfor hatását tárgyalja a finomító hidrogénezés katalizátoraiban, Prins [2], valamint Furimsky és Massoth [17] legújabb munkája pedig a hidrogenitrogénezés irodalmát tekinti át a klasszikus katalizátorok mellett a foszfor, mint additív hatását is tárgyalva. Oyama [9] dolgozata az átmenetifém-foszfidokról szóló eddigi egyetlen összefoglaló. A témában megjelent legújabb közlemények a Catalysis Today folyóirat 130. (2008. évi) kötetében találhatók meg, amely a MACS-IV (Molecular Aspects of Catalysis by Sulfides) szimpóziumon 2007-ben bemutatott előadásokat tartalmazza.

2.1. Hagományos katalizátorok előállítás és aktiválása

Mindenekelőtt definiálom, hogy a továbbiakban mit értek aktív helyen és aktív fázison [15]. Az aktív hely az az átmenetifém atom, amelynek kénatom hiányhelyén vagy kénatomján a reaktáns molekula adszorbeálódik. Az aktív fázison az aktív hely és az átmenetifém- és kén atomok együttese értendő, amelyek ezt a helyet aktívvá teszik. Mivel nem egyértelmű, hogy a molibdén-diszulfidot (MoS₂) ionos vagy kovalens szilárd anyagnak kell-e tekinteni, a továbbiakban a molibdén, kobalt, nikkel és kén „ion” helyett általában az „atom” szót fogom használni [2] kivéve, ha egyértelműen ionokról van szó (pl. XPS).

A hagyományos Co(Ni) és Mo(W) tartalmú katalizátorok hordozója leggyakrabban az alumínium-oxid gamma módosulata (γ-Al₂O₃), ezen kívül leginkább SiO₂, szén, amorf SiO₂-Al₂O₃ (ASA) és zeolit hordozókat alkalmaznak [1]. Elméleti szempontból fontosak még a hordozómentes katalizátorok, mert ezekben a hordozó esetleges hatása nem befolyásolja a katalitikus tulajdonságokat. A SiO₂ és a C hordozók kölcsönhatása az aktív fázissal gyengébb, mint az alumínium-oxidé, ezért nagy felületű inert hordozóknak tekinthetők. Az ASA és a zeolit hordozók általában savas tulajdonságúak, ezért ezek a katalizátorok a hordozó Brønsted

savassága miatt kétfunkciós katalizátorként viselkednek, a finomító hidrogénezés mellett a hidrokrakkolásban is használhatók [18].

A finomító hidrogénezés katalizátorait általában a hordozó impregnálásával állítják elő [1]. Az impregnálás történhet pórusfeltöltéssel (kezdődő nedvesség), vagy egyensúlyi adszorpciós módszerrel, esetleg ezek kombinációjával. Az impregnálás különböző sóoldatokkal történhet, az aktív fémek (Co és Mo) egyszerre (koimpregnálás), vagy egymást követően (konszekutív impregnálás) vihetők fel a hordozóra (az utóbbi esetben az impregnálási lépések között egy levegőn történő hevítéses kezelés (kalcinálás) is van). A molibdén-tartalmú sóoldatból (általában ammónium-heptamolibdenát) nagy Mo koncentrációnál heptamolibdenát, kis Mo koncentrációnál MoO_4^{2-} anionok adszorbeálódnak a hordozón (amennyiben a hordozó felülete az oldat pH -ján pozitív töltésű marad) és a hordozón monoréteges Mo fedettség érhető el [7]. Zeolitok esetén a kobalt (vagy nikkel) bevitele az impregnálás mellett történhet folyadékfázisú vagy szilárdfázisú ioncserével is, a molibdén csak gázfázisú molibdén-karbonilok formájában építhető be, a polimolibdenátok nagy mérete miatt vizes oldatban általában nem vihető be a zeolit pórusaiba.

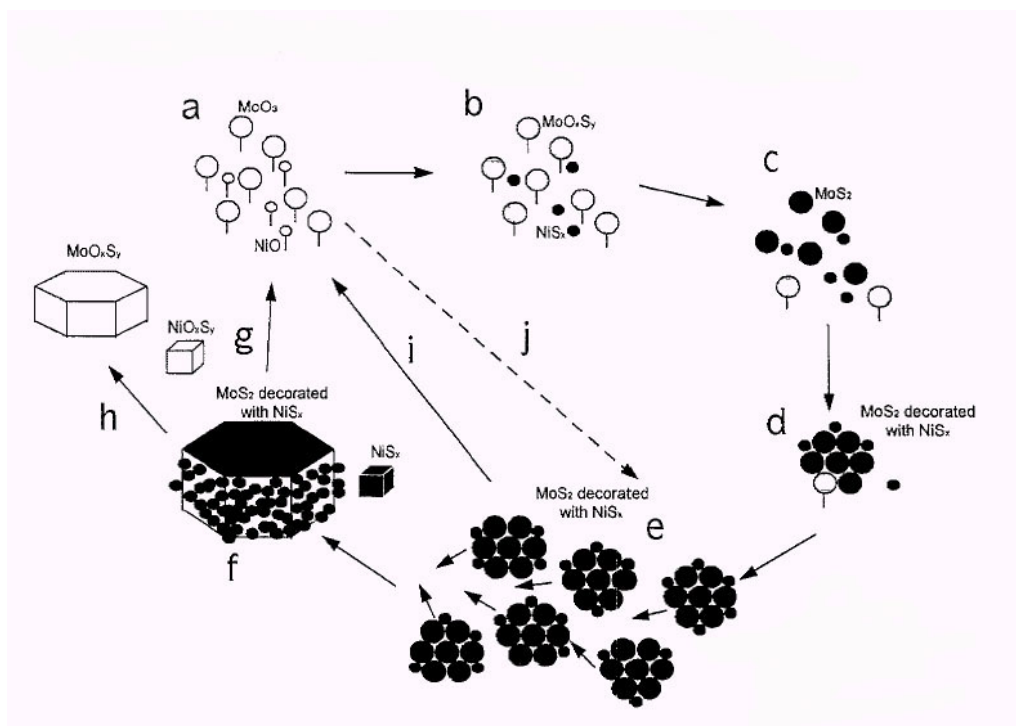
Az aktív fémek bevitelét kalcinálás (szénhordozó esetén csak szárítás) követi, amelynek hőmérséklete (általában 573 K és 973 K között) befolyásolhatja a hordozós prekurzor diszperzitását, valamint a hordozóval reakcióba lépő vegyületek kialakulásának mértékét [14]. Magas hőmérsékleten ugyanis egyrészt a kobalt részben az Al_2O_3 hordozóba diffundálhat és később már nem szulfidálható CoAl_2O_4 spinellé alakulhat, másrészt 973 K fölött a molibdén egy része $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ -má alakulhat ill. a molibdén-oxid szublimálódhat. Ezért 773 K – 823 K kalcinálási hőmérséklet ajánlott [1].

A szűkebb értelemben vett aktiválás a szulfidálási folyamat, amelyben az oxidformájú kalcinált katalizátor aktív szulfidált állapotba kerül [1]. Az aktiválás folyamatát befolyásolja a szulfidáló gáz összetétele ($\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$, $\text{Ar}/\text{H}_2\text{S}$, $\text{N}_2/\text{H}_2\text{S}$, H_2/CS_2 , stb.), a kéntartalmú molekula parciális nyomása, a felfűtési sebesség és a szulfidálás végső hőmérséklete. Ezen kívül a kialakult katalizátor szerkezetére az is hatással van, hogy szulfidálás előtt történt-e előkezelés egy inert gázban (pl. argonban) vagy hidrogénben [19]. A leggyakrabban alkalmazott közvetlen szulfidálás során a kalcinált prekurzort 2-10 % H_2S tartalmú hidrogénáramban 673 K-en kezelik néhány órán át. A szulfidálás előtti hidrogénes előkezelés (előredukálás) a katalizátor későbbi szulfidálódásának mértékét csökkenti, különösen akkor, ha az előredukálás magasabb hőmérsékleten és hosszabb ideig tartott. A normál szulfidáló gázelegyen ($\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$) kívül a szulfidálás magával a reakcióeleggyel (pl. $\text{H}_2/\text{tiofén}$) is történhet. Magas szulfidálási hőmérséklet hatására a hordozó és az aktív fázis közötti kölcsönhatás

gyengülhet, utóbbi felületi mobilitása megnőhet, ezért szinterelődési folyamatok következhetnek be.

Egy hagyományos Al_2O_3 hordozós Ni-Mo (vagy Co-Mo) katalizátor aktív fázisának kialakulását (aktiválását) mutatja be a 2.1. ábra Eijssbouts [15] közleménye alapján.

Az oxidformájú Co-Mo (Ni-Mo) katalizátorokban általában nagy a molibdén atomok diszperziója (jól diszpergált MoO_3 vagy polimolibdenát fázis formájában [20]), a jól diszpergált CoO (NiO) pedig a molibdén közelében helyezkedik el [21, 22]. Néha finoman diszpergált CoMoO_4 (NiMoO_4) mutatható ki [23]. A molibdén atomok $-\text{O}-\text{Al}$ hidakon keresztül a hordozóhoz kötődnek [24]. Kristályos (XRD-vel detektálható) MoO_3 , CoO (NiO), $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, CoAl_2O_4 (NiAl_2O_4), CoMoO_4 (NiMoO_4) fázisok nagyon kis (legtöbbször nem kimutatható) mennyiségben vannak jelen [25].



2.1. ábra: A katalizátor életciklusa: (a) Oxid katalizátor – Mo és Ni (Co) oxidok az Al_2O_3 hordozóhoz kötődnek; (b) Részlegesen szulfidált katalizátor – szulfidált Ni (Co) már nem-, a Mo-oxisulfidok még kötődnek a hordozóhoz; (c) Részlegesen szulfidált katalizátor – a molibdén egy része már nem kötődik a hordozóhoz; (d) Részlegesen szulfidált katalizátor – Ni (Co)-val dekorált, a hordozóhoz még kötődő kis MoS_2 lapok alakulnak ki; (e) Teljesen szulfidált katalizátor – a molibdén teljesen szulfidált lesz, ezért a szulfidált Ni (Co)-val dekorált MoS_2 lapok mobilissá válnak; (f) Deaktiválódás - a szulfidált Ni (Co)-val dekorált kis MoS_2 lapok szinterelődnek, nagyobb lemezekké, halmokká és kristályokká válnak, különálló Ni(Co) szulfid kristályok képződnek; (g) Regenerálás - a szulfidált Ni (Co)-val dekorált MoS_2 kristályok részlegesen újra diszpergálódnak; (h) Regenerálás – a nagy MoS_2 kristályok csak a felületükön oxidálódnak, a Ni(Co) szulfid kristályok képtelenek újradiszpergálódni; (i) Regenerálás – a kis szerkezetek teljesen oxidálódnak és közel eredeti állapotukba alakulnak vissza; (j) Magas hőmérsékletű szulfidálás – közvetlenül és gyorsan teljesen szulfidált molibdén képződik közbenső lépések (b, c, d) nélkül [15].

Szulfidálás során a finoman diszpergált MoO_3 és CoO (NiO) szulfidokká alakul [26]. A szulfidálás mechanizmusa hidrogénes redukció mellett kén – oxigén kicserélődési reakció [27]. Közvetlen kölcsönhatás jön létre a szulfidált Co (Ni) és a MoS_2 között [28, 29]. A katalizátor jól diszpergált MoS_2 -ből áll, amelynek éleit szulfidált Co (Ni) dekorálja [28, 29]. Nagy MoS_2 és Co_9S_8 (Ni_3S_2 , NiS) kristályok általában nincsenek jelen [26]. A kristályos MoO_3 és CoO (NiO) csak a felületén szulfidálódik, a kristályok belseje oxidformában marad vagy fémmé redukálódik [27]. Ha jelen van, a kristályos $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, CoAl_2O_4 (NiAl_2O_4), CoMoO_4 (NiMoO_4), CoO (NiO) és MoO_3 nem képes teljesen szulfidálódni [26] tipikus laboratóriumi (gázfázis, 673 K, 1 bar, 10 % H_2S tartalmú H_2 ($\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$)), vagy ipari (folyadék fázis, kb. 600 K, kb. 30 bar, folyékony szulfidáló ágens (pl. dimetil-diszulfid)) szulfidálási körülmények között.

A molibdénatomok egy része nem szulfidálódik teljes mértékben, az Mo-O-Al hidak részben megmaradnak (2.1. ábra) [23, 24]. Ezzel a hordozóhoz kötődéssel magyarázzák [30] a kezdeti nagy MoS_2 diszperziót, valamint a MoS_2 lapok egy részének hordozóra merőleges pozícióját, amely csonka élű MoS_2 lapok kialakulásához vezet. Az Mo-O-Al hidak szerepe elhanyagolható magas hőmérsékletű szulfidálás esetén (2.1. ábra). Ahogy a molibdén egyre jobban szulfidálódik [30], az MoS_2 klaszterek elválnak a hordozótól, mozgékonyá válnak, végül szinterelődhetnek. Nagy MoS_2 agglomerátumok alakulnak ki a hordozó felületén [24] és a MoS_2 diszperziójának csökkenésével a Co (Ni) relatív mennyisége a MoS_2 élein nagyon megnő [29, 31]. Később, mivel a Co (Ni) nem épül be a MoS_2 mátrixba, a Co_9S_8 (Ni_3S_2 , NiS) szegregálódik [32]. A MoS_2 szinterelődés és az ezt követő Co_9S_8 (Ni_3S_2 , NiS) szegregálódás következtében a katalizátor dezaktiválódik (2.1. ábra).

A $\text{Ni-W/Al}_2\text{O}_3$ katalizátorok a Co-Mo (Ni-Mo) katalizátorokhoz hasonlóan aktiválódnak azzal a különbséggel, hogy a WO_3 sokkal nehezebben szulfidálható a MoO_3 -nál, ezért a szulfidált katalizátor kevésbé hajlamos a WS_2 szinterelődésére [33].

A SiO_2 hordozós Co-Mo (Ni-Mo) katalizátorok aktivitása kisebb az Al_2O_3 hordozósokéhoz képest, mert az oxid fázis diszperzitása (ebből következően a szulfidált fázisé is) kicsiny. Aktívabb katalizátorokat kapunk, ha az impregnálási sorrendet megfordítjuk (előbb nikkel, aztán molibdén) és elhagyjuk a kalcinálást, vagyis a szárítás után azonnal szulfidálunk [34].

A szénhordozós katalizátoroknak általában nagy az aktivitása, mert a hordozó fajlagos felülete igen nagy [34]. Ezért egységnyi katalizátortömegre vonatkozó aktivitásuk az Al_2O_3 hordozós katalizátorokénál nagyobb, a szén kis sűrűsége miatt viszont térfogategységre vonatkozó aktivitásuk hasonló. A szénhordozó mikroporozitása és kis mechanikus szilárdsága

miatt, valamint mert oxigénes regeneráláskor károsodnak, a hidrogénező finomító iparban nem használják a szénhordozós katalizátorokat [2].

2.2. A hagyományos katalizátorok szerkezeti modelljei

A dinamikusan változó, flexibilis katalitikus rendszer elve alapján kívánom bemutatni, hogy az irodalomban leírt különböző katalizátor modellek – amelyek látszólag ellentmondanak egymásnak – tulajdonképpen kiegészítik egymást.

A Co-Mo/ Al_2O_3 katalizátorok szerkezetét leíró első modell a **monoréteg modell** volt, amelyet Schuit és mtsai [6, 35] fejlesztettek ki. Kalcinált állapotban a molibdénatomok az Al_2O_3 hordozóhoz kötődnek oxigén hidakon keresztül monoréteges fedettségben. Az oxigén hidak a molibdenát ionok és a hordozó felületi OH csoportjainak reakciója során vízkilépéssel jönnek létre. A Co^{2+} ionok tetraéderes helyeken vannak a hordozó felületén, az Al^{3+} ionok helyét foglalják el. A kobalt promotor hatása az MoO_x monoréteg stabilitásának növelésében nyilvánul meg. Szulfidálás során a szulfid ionok nagy mérete miatt két külső oxid iont maximum egy szulfidion képes helyettesíteni, a jelenlevő hidrogén további S^{2-} ionokat távolít el és az így létrejövő anion hiányhelyek (koordinatíván telítetlen helyek) a katalitikusan aktív helyek a HDS-ben. Az anionvakanciához kapcsolódik a tiofén molekula kénatomja. A monoréteg modellt még továbbfejlesztették, de a modell megalkotói később azt javasolták [36], hogy a modell csak a kezdeti állapotokat írja le a katalizátor szulfidálása során, ugyanakkor a szulfidált katalizátorra az interkalációs modell érvényes.

Az **interkalációs (beékelődéses) modell**t eredetileg Voorhoeve és Stuiver [37] dolgozta ki. Ők feltételezték, hogy a szulfidált katalizátor MoS_2 (WS_2) rétegeket tartalmaz az Al_2O_3 hordozó felületén. A MoS_2 (WS_2) szerkezet olyan lemezekből áll, amelyek közepén egy réteg Mo (W) atomot szendvicsszerűen (alul és felül) két hexagonális, szoros illeszkedésű kénatom réteg vesz közre. A lemezeket gyenge van der Waals erők tartják össze és ezek között helyezkednek el oktaéderes interkalációs pozícióban a Co (Ni) atomok. Farragher és Cossee [38] a modellt az ún. **pszeudo-interkalációs modellre** módosította, mivel kimutatták, hogy a Co (Ni) atomok beépülése a MoS_2 (WS_2) rétegek közé energetikailag kedvezőtlen, ezért feltételezték, hogy a Co (Ni) atomok csak a rétegek éleit dekorálják. A promotor hatást felületi átrendeződésnek tulajdonították, amelynek során a Co (Ni) atomok egy redox reakció során Mo^{3+} ionokat hoznak létre. Feltéve, hogy a MoS_2 (WS_2) nagyon kis kristályok formájában van jelen, ez a modell meg tudja magyarázni a maximális katalitikus aktivitás eléréséhez szükséges viszonylag nagy Co / Mo arányokat (0,3 – 0,5). Hátránya viszont, hogy burkoltan feltételezi három dimenziós MoS_2 (WS_2) multiréteg szerkezetek jelenlétét.

A jelenleg legáltalánosabban elfogadott „**Co-Mo-S**” (**Ni-Mo-S**, **Co-W-S**, **Ni-W-S**) **modell** Topsøe és mtsai [1, 31, 39] nevéhez fűződik, amely szorosan kapcsolódik a pszeudo-interkalációs modellhez. A modell Mössbauer Emissziós Spektroszkópiai (MES), EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) és NO kemisorpció mérések alapján azt állítja, hogy létezik egy speciális „Co-Mo-S” fázis, atomosan diszpergált Co az MoS₂ élein, amely döntő részben felelős a katalitikus HDS és HDN aktivitásért. A Co-Mo-S különböző szerkezetű MoS₂ éleken lévő változatos kobalt koncentrációjú helyek gyűjteménye. STM (Scanning Tunnelling Microscopy) és HAADF-STEM (High-Angle Annular Dark-Field Scanning Transmission Electron Microscopy) módszerekkel megállapították a Co-Mo-S és Ni-Mo-S nanoklaszterek részletes atomi szerkezetét [40].

A Co-Mo-S szerkezetnek két változata van; a katalitikusan kevésbé aktív I-es típusban az Mo és Co (Ni) kevesebb kénatomhoz koordinálódik, az MoS₂ diszperziós foka nagyobb és Mo-O-Al hidakon keresztül a hordozóhoz kapcsolódik; a magasabb hőmérsékletű szulfidálással előállított, katalitikusan aktívabb Co-Mo-S-II fázisban a fématomok S koordinációs száma nagyobb, a MoS₂ kevésbé diszperz, több rétegből áll és már nem kapcsolódik a hordozóhoz [1, 31, 39]. Bizonyos előállítási körülmények, a már említett magas hőmérsékletű szulfidálás (770 K fölött), vagy inert hordozók (SiO₂ vagy C) esetén a II-es típusú fázis közvetlenül kialakul. A szinergikus hatást (a CoMo szulfidoknak az egyedi fémszulfidok összeadott aktivitásánál nagyobb aktivitását) a Co (Ni) atomoktól az Mo felé irányuló elektron transzfernek tulajdonítják, ez az elektron átadás tehát erős kölcsönhatást tételez fel az Mo és Co (Ni) atomok között.

Transzmissziós elektronmikroszkópos (TEM) és MES mérések szerint a katalizátor működése során az aktív fázis folyamatosan átalakul: a nagyon kis klaszterekből álló Co-Mo-S-I fázis tovább szulfidálódik, elválik a hordozótól, mobilissá válik és lassan Co-Mo-S-II fázissá alakul [15]. A dezaktiválódási folyamat előrehaladtával a katalizátor szerkezete egy nagymértékben szinterelődött állapotba kerül, a fázisok szegregálódnak, végül Co₉S₈ (Ni₃S₂ és NiS) és nagyméretű MoS₂ kristályok jönnek létre (2.1. ábra). A Delmon és mtsai. [22, 23, 41] által kifejlesztett **távirányítású** vagy **kontakt szinergizmus modell** az előbb említett két különálló fázis [MoS₂ és Co₉S₈ (vagy Ni₃S₂ és NiS)] közötti hidrogén spillover-nek (H felületi vándorlás a Co (Ni) szulfidtól az MoS₂ irányába) tulajdonítja a nagy katalitikus aktivitást. A modell mellett szól, hogy a reakció körülményei között az említett szulfidok termodinamikailag stabilis fázist képeznek, és éppen emiatt szegregálódnak a kevert fázisok a reakció során [29, 32].

A dinamikusan változó, flexibilis katalitikus rendszer elvét ezek a modellek alátámasztják. A 2.1. ábrának megfelelően a reakció kezdetén a monoréteg modell, ill. a pszeudo-interkalációs modellel közeli rokonságban álló Co-Mo-S-I modell működik (az Mo-O-Al hidak megőrzik a nagy diszperzitást), a reakció előrehaladtával a Co-Mo-S-II modell válik érvényessé (mobilis, teljesen szulfidált fázis), végül a dezaktiválódás során a kontakt szinergizmus modell írja le a katalitikus folyamatot (az MoS_2 és Co_9S_8 fázisok szeparálódnak).

2.3. Egyfémű és foszfor tartalmú (új típusú) katalizátor modellek

Az eddig tárgyalt hagyományos modellek a Co (Ni) atomokat csak promotornak tekintették, vagy legalábbis azt állították, hogy Co (Ni) és Mo (W) és S együttes jelenléte szükséges a nagy hidrogénező finomító katalitikus aktivitás eléréséhez. Ezzel szemben de Beer, Prins és mtsai [6, 34] kimutatták, hogy a Co/C katalizátorok nagyobb HDS aktivitást mutatnak a Mo/C katalizátoroknál, sőt aktivitásuk összemérhető az ipari Co-Mo/ Al_2O_3 katalizátorok aktivitásával. Ugyanakkor van der Kraan, de Beer és mtsai [42] a kobalt „Co-Mo-S”-ban azonosított helyi szerkezetére jellemző Mössbauer jelet megtalálták a Co/C MES spektrumában is. Ráadásul extrém alacsony kobalt tartalmú szulfidált Co/C katalizátorok, amelyek aktivitása megegyezett a „Co-Mo-S” aktivitásával, a „Co-Mo-S”-tól eltérő MES spektrumot mutattak [43]. Ezen eredmények alapján jött létre az **„egyfémű kobalt- (nikkel-) szulfid” (cobalt only) modell**, amely szerint a Co (Ni) szulfid a valódi aktív hely, a MoS_2 (ha jelen van) csak ezek elsődleges hordozója (szerepe az, hogy meggátolja az erős kölcsönhatást, azaz a spinell képződést a Co és az Al_2O_3 között), az Al_2O_3 (másodlagos hordozó) szerepe pedig csak a MoS_2 elsődleges hordozó nagy diszperzitásának biztosítása [34, 44].

Az általunk kidolgozott **Ni_2P aktív fázis modell** [10, 11, 12] egyedi abból a szempontból, hogy sem Mo(W), sem kénatomok jelenlétét nem igényli a nagy katalitikus aktivitás eléréséhez. Mivel ez a modell ennek a dolgozatnak a tárgya, itt csak az előzményeket és a modell mások által továbbfejlesztett változatait ismertetem.

A foszfátok a leggyakrabban használt adalékok hagyományos Co(Ni) - Mo(W) / Al_2O_3 katalizátorok különböző tulajdonságainak javításához [8, 45]. E katalizátorok előállítása során foszfor hozzáadása az impregnáláshoz használt sóoldatok oldhatóságát és stabilitását növeli (pl. a molibdenátokat stabilisabb foszfo-molibdenáttá alakítja) [8], ezáltal lehetővé teszi nagy Co(Ni) – Mo tartalmú katalizátorok előállítását egyetlen impregnálási lépésben. Ni-P/ Al_2O_3 katalizátorokban a foszfor jelenléte megakadályozza a Ni^{2+} ionok diffúzióját az Al_2O_3 hordozóba, ezáltal meggátolja a később már nem szulfidálható, katalitikusan inaktív NiAl_2O_4

spinell vegyület kialakulását a kalcinálási lépés során [46, 47]. A foszfor jelentősen befolyásolja a katalizátorok fizikai-kémiai tulajdonságait is: a pórusszerkezetet, az aktív fázisok diszperzitását, a savasságot, a hőstabilitást és a redukálhatóságot vagy a szulfidálhatóságot [8]. Prins szerint [2] a foszfor promotor hatásának egyik legvalószínűbb magyarázata az, hogy a molibdén tartalmú katalizátorok felületén az MoS_2 rétegek egymásra épülését segíti a foszfor jelenléte és a legfelső MoS_2 rétegben a foszfor további extra hidrogénező aktív helyeket hoz létre.

Az eindhoveni csoport [6, 48] sokrétűen vizsgálta a foszfor hatását szén- és alumínium-oxid hordozós szulfid katalizátorok szerkezetére és katalitikus tulajdonságaira. Az egyik legkiemelkedőbb eredményük az volt, hogy foszfát vagy foszfor-oxid hozzáadása szénhordozós nikkel-szulfidhoz egy olyan fázis kialakulásához vezetett, amely extrém aktív volt kinolin HDN-ben, jelentősen aktívabb volt a nikkel és foszfor mellett nagy mennyiségű molibdént is tartalmazó kereskedelmi alumínium-oxid hordozós szulfid katalizátoroknál [48].

A mi munkánkat [10, 11] követően mások is tanulmányozták a hordozómentes [49, 50] és SiO_2 hordozós [51, 52] átmenetifém-foszfidok katalitikus aktivitását a finomító hidrogénezésben. Oyama [9] és mások [53] szerint a Ni_2P , Prins és mtsai [49, 52] szerint a MoP a legaktívabb katalizátor az átmenetifém-foszfidok közül. Az újgenerációs szilícium-dioxid hordozós átmenetifém-foszfid katalizátorok mind az aktív helyek számára-, mind a katalizátor tömegére számítva felülmúlják a hagyományos ipari $\text{Co}(\text{Ni})\text{-Mo-S/Al}_2\text{O}_3$ katalizátorok dibenzotiofén HDS és kinolin HDN aktivitását [9]. A nagyobb katalitikus aktivitás mellett a foszfidok további előnye a szulfidokhoz képest, hogy gyorsabban stabilizálódnak, kevesebb hidrogént fogyasztanak, nem dezaktiválódnak, mert nem krakkolnak a reakcióban, valamint jobban ellenállnak a kénhidrogén hatásának is [9].

A foszfid katalizátorok oxidformájú katalizátor prekursorait úgy állítják elő, hogy nikkel-nitrát (vagy ammónium-heptamolibdenát) és ammónium-hidrogén-foszfát ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ [54, 55] vagy $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ [49-52, 56]) oldatokkal impregnálják a hordozót. Tiszta Ni_2P [51] és MoP [52] fázist tartalmazó katalizátorok előállításához kismértékű foszfátfeleslegre van szükség az impregnáló oldatokban. A kalcinált prekursorokat hidrogénáramban redukálják, majd szobahőmérsékletre hűtés után 0,5-1 tf% oxigéntartalmú gázáramban passziválják a katalizátorokat azért, hogy a foszfidok levegőn történő esetleges visszaoxidálódását megakadályozzák [50]. Egy újnak deklarált, de először általunk alkalmazott [10, 11] módszerrel Prins és mtsai Ni [57] vagy Mo [58] fémtartalmú szilícium-dioxid hordozós katalizátorokat foszfin-hidrogén eleggyel alacsony hőmérsékleten kezelve nagy diszperzitású és aktivitású átmenetifém-foszfid katalizátorokat állítottak elő. A szilícium-dioxidon kívül

később más katalizátor hordozókat (Al_2O_3 [55, 58, 59], aktív szén [60, 61], MCM-41 [62, 63], USY [64], HMS [65], stb.) is kipróbáltak foszfidokhoz.

A Ni_2P / SiO_2 katalizátorok felületén EXAFS módszerrel foszfoszulfidokat mutattak ki a reakciót követően és újabban ennek a fázisnak tulajdonítják a katalizátorok kiemelkedően nagy HDN aktivitását (**foszfoszulfid aktív fázis modell**) [9]. Elméleti DFT számítások egy Ni_3PS összetételű aktív fázist javasolnak az Ni_2P felületén [66], ugyanakkor két független mérés szerint a maximális kén tartalom csak a foszfortartalom 5 %-a lehet [55, 67]. A legújabban javasolt foszfoszulfid aktív fázis sztöchiometriájának pontos meghatározása további vizsgálatokat igényel.

2.4. Az aktív fázis és a reaktáns közötti kölcsönhatás

A reaktáns (pl. tiofén) adszorpciója az aktív helyhez elvileg a reaktáns heteroatomján (HDS-ben a kénatomon) keresztül a katalizátor felületére merőlegesen [68], vagy az aromás gyűrű π elektronjain keresztül a felülettel párhuzamosan [68] történhet. Az adszorpció létrejöhet a kénatom hiányhelyen [69], vagy a kénatomon [70]. A tiofén kapcsolódhat az Mo helyekhez [69], vagy a Co (Ni) helyekhez [29, 68]. A legtöbb szerző a klasszikus - kénatom hiányhelyen keresztül történő - kapcsolódás híve [69], ezzel szemben molekulamodelllezési számítások [70] szerint kénatom vakancia nem feltétlenül szükséges a reakcióhoz, a reaktáns (pl. tiofén) adszorpciója egy S – S kötésen keresztül is végbemehet. Kísérleti bizonyítékok vannak S_2^{2-} ionokkal fedett helyek [71] és felületi SH^- csoportok [72] is részvételére a HDS reakcióban. A Co-Mo-S modell legújabb változata szerint anionvakanciák nem, szulfhidril csoportok viszont résztvesznek a reakcióban, katalitikus szempontból pedig bizonyos speciális MoS_2 perem helyek szerepe a legfontosabb [40]. A hidrogén adszorpciós helyére az SH^- csoportokon kívül kevés utalás van az irodalomban: a kontakt szinergizmus modell szerint a kobalt(nikkel)-szulfidokon disszociálódó hidrogén a spillover folyamatban az MoS_2 -re vándorol.

A legtöbb közlemény szerint az előkezelés és a reakciókörülmények függvényében különböző aktív helyek vannak jelen a katalizátorok felületén [69, 72, 73]. A különbségek általában az aktív fázis (különösen a MoS_2 élei) redukciójának (kénhiányának) fokára vonatkoznak, ami eltérő katalitikus aktivitásokat és termékszelektivitásokat okoz [73, 74]. Ésszerűnek tűnik feltenni, hogy a kénatom hiányhelyek a legfontosabb aktív helyek a nagymértékben kénhiányos katalizátorokban, ugyanakkor az S – S adszorpciós mechanizmus a teljesen szulfidált katalizátorokban játszhat kiemelkedő szerepet.

Az adszorpció módja a reaktáns felületi borítottságától is függ [68, 75]. Egy több adszorpciós helyet igénybe vevő vízszintes helyzetű tiofén adszorpció különösen akkor valószínű, ha a reaktáns felületi fedettsége alacsony és ha a katalizátor felülete nagymértékben kénhiányos [75]. Függőleges helyzetű adszorpció nagy reaktáns felületi fedettségénél várható [75]. Általában az aktív fázissal való kölcsönhatás fellazítja a reaktáns kémiai kötéseit és hajlamossá teszi további reakciókra [6].

Az aktív fázis kéntartalmának változása mellett a MoS_2 szinterelődése és a Co_9S_8 (Ni_3S_2 , NiS) szegregációja is meghatározza a katalizátor dezaktiválódása során, hogy milyen helyeken történhet meg a reaktáns adszorpciója. Bár a legtöbb szerző még mindig az Mo helyeket tekinti a legfontosabbaknak [69, 71, 72, 73], a legtöbb ipari, a hidrogénező finomításban használt katalizátorban a Co (Ni) / Mo atomarány 0,4 körül van, vagy ennél is nagyobb. A MoS_2 éleket még viszonylag nagy MoS_2 diszperzió esetén is valószínűleg nagymértékben Co (Ni) atomok foglalják el [29], és a reaktáns adszorpciója a Co (Ni) helyeken történik meg [68].

Nemcsak a helyek hozzáférhetősége, hanem pl. a kénatom vakancia kialakulásának is nagyobb a valószínűsége az Ni, mint az Mo helyen, mivel a Co (Ni) helyekről elektron transzfer történik a molibdén helyekre [76]. Ezek az érvek mind arra utalnak, hogy a Co (Ni) helyek a valódi aktív helyek ezekben a katalizátorokban. Számítógépes modellezések szerint [77] ezek a helyek képesek kölcsönhatásba lépni pl. a tiofén molekula kénatomjával, ugyanakkor spillover H^+ ionokat is képesek létrehozni. A kísérletek azt mutatják, hogy pl. a tiofén molekula a Co-Mo-ciklopentadién adduktumot a kobalt atomon támadja meg [78]. Úgyszintén az Ni helyek hasonló saját aktivitása Ni-W/C és Ni-Mo/C katalizátorokban azt jelzi, hogy alapvetően azonos Ni aktív helyek vannak mindkét féle katalizátorban [79].

A katalizátor dezaktiválódása, a MoS_2 szinterelődése során a MoS_2 éleit nagymértékben elfoglaló Co (Ni) atomok szükségszerűen két különálló [MoS_2 és Co_9S_8 (Ni_3S_2 , NiS)] fázissá szegregálódnak. Ennek az átalakulásnak az lehet a következménye, hogy a preferált egy pontos (promoveált) reakciómechanizmus (ami megkönnyíti az adszorpciót vagy a reaktánsok spillover-jét) [73, 74] már nem képes működni. A távirányítású, vagy kontakt szinergizmus modellnek [22, 23, 41] megfelelően a reakciómechanizmus eltolódik a Co_9S_8 (Ni_3S_2 , NiS) fázistól MoS_2 felé irányuló hidrogén spillover mechanizmusba.

2.5. Zeolitok és mezopórusus anyagok mint lehetséges katalizátor hordozók

A hidrokrakkolásban főleg kétfunkciós savas zeolit katalizátorokat használnak, amelyekben a hidrogénező funkciót általában a zeolitba bevitt nemesfémek, a krakkolási

helyet pedig a zeolit erős Brönsted savas centrumai adják [80]. A hidrogénező hely aktivitása döntő fontosságú abból a szempontból, hogy gátolja a savas helyek kokszolódását a koks prekursorok hidrogénezése által [81]. Mivel a finomító hidrogénezésben is szükség van egy hidrogénező funkcióra (pl. SH csoportokra) és egy enyhén krakkolónak tekinthető C-S kötés hidrogenolízis helyre, általános érdeklődés indult meg az elvileg lehetséges kombinált folyamatok (pl. szimultán krakkolás és finomító hidrogénezés) illetve olyan katalizátorok iránt, amelyeket a reakcióelegyben jelentős koncentrációban jelenlévő kénvegyületek nem mérgeznek.

A savas és nem savas, zeolit hordozós nikkel- és kobalt-szulfid katalizátorok elvileg teljesíthetik ezeket az igényeket, tehát kiváló kétfunkciós hidrokrakkoló és finomító hidrogénező katalizátoroknak bizonyulhatnak. Azért választottunk elsősorban nagyobb pórusméretű faujazit (Y) zeolitokat, mert a viszonylag kisméretű tiofén molekula ugyan még belefér a kisebb pórusméretű, pl. ZSM-5 zeolit csatornáiba, de a kőolajfrakciókban előforduló nagyobb benzotiofén, dibenzotiofén és ezek szubsztituált származékai már csak a faujazitok nagyüregébe tudnak belépni. Az eindhoveni csoport volt a 2.3. fejezetben tárgyalt „egyfém kobalt- (nikkel-) szulfid” modell megalkotója [34, 44], ezért nézetük szerint molibdénre nem is volt szükség. Molibdént a klasszikus impregnációs módszerrel egyébként is nehéz zeolitok belső pórusaiba bevinni, mivel a nagyméretű heptamolibdenát anion nehezen fér át a pórusok bejárati nyílásán. A kutatás első szakaszában csak nikkel fémtartalmú zeolitokat vizsgáltunk, mert a nikkel-szulfid hidrogénező funkciója erősebb a kobalt-szulfidénál.

A fém-szulfid tartalmú zeolitok vizsgálatától azt reméltük, hogy a molekulasziták nagymértékben rendezett környezete segít majd jobban megérteni mind az aktív helyek szerkezetét, mind pedig az adszorbeálódott intermedierek természetét a működő katalizátorokban. A konvencionális Co(Ni)-Mo/Al₂O₃ katalizátorokkal szemben az új típusú fém-szulfid tartalmú zeolitokon a következő előnyök várhatók:

- i. A kobalt (nikkel) – szulfid részecskék mérete jóval kisebb lesz, mint a tradicionális hordozókon (nagyobb diszperzitás),
- ii. Erős kölcsönhatás várható e részecskék és a zeolit gazdarács szerkezete között,
- iii. A zeolit pórusszerkezetével finoman szabályozható az aktív helyek elérhetősége a reaktáns molekulái által (alak szelektivitás),
- iv. A zeolit hordozó sűrűség eloszlása jól jellemezhető és finoman szabályozható az esetleges speciális igények szerint.

A fém (Ni, Co) bevitele a zeolitba történhet közvetlen szintézissel [82], ioncserével [83] (vizes oldatból, vagy szilárd fázisú ioncserével), impregnálással, vagy gázfázisú

komplexekből (pl. karbonilokból) adszorpcióval és a komplex elbontásával [84] (ez utóbbi legtöbbször molibdén bevitelére használatos). Zeolitok (FAU, MFI) kationos helyeire ioncserével bevitt Ni^{2+} vagy Co^{2+} ionok redox tulajdonságai alapvetően különböznek a megfelelő fémoxidok tulajdonságaitól. A kationos helyeken levő Co^{2+} ionok nehezen oxidálhatók kobalt-oxiddá 673 K és 773 K között és ennek megfelelően Co^{2+} redukcióját fém kobalttá nem észlelték [85]. A 10-es pH fölött végrehajtott ioncsere esetén az oxid-hidroxid képződmények vagy a pórusrendszerbe épülnek be, vagy a zeolit felületére kerülnek. Szárítás után Co_3O_4 -szerű képződmények alakultak ki elsősorban a zeolit üregein kívül. Hőmérséklet programozott redukció (TPR) során a képződményekben levő összes Co^{2+} ion redukálódását bizonyították [86]. Kobalt-nitrát oldattal impregnált MFI aktiválása során a zeolit külső felületén levő kobalt oxid-hidroxid képződmények majdnem teljesen fémes kobalttá redukálódtak 623 K hőmérsékleten [87]. Általában a fém-oxid részecskék mérete és elhelyezkedése a hidrogénes redukció hőmérsékletétől és időtartamától függ [88]. A kobalt (nikkel) ionok a zeolit kationos helyeiről oxid-hidroxid képződményekké alakulásának feltételei és az oxid alakulatok kölcsönhatása a zeolit protonos helyeivel még nem teljesen tisztázott [88, 89].

Zeolit hordozós átmenetifém-szulfid katalizátorokat viszonylag kevesen tanulmányoztak az 1990-es évek elejéig. Cid és mtsai. [90, 91] zeolit hordozós kobalt-szulfid katalizátorokat vizsgáltak tiofén HDS-ben és az ioncserével előállított katalizátorokat aktívabbnak találták az impregnálással preparált zeolitoknál. Ioncserével előállított szulfidált NiNaY zeolitok tiofén HDS aktivitása a nikkel tartalommal nőtt. A szulfidálás következtében nikkel-szulfid (valószínűleg Ni_3S_2) képződött és a zeolit Brönsted savassága nőtt [83]. Alumínium-mentesített Y zeolit hordozós szulfidált Ni és Ni-Mo katalizátorokat vizsgálata során úgy találták [92, 93], hogy a molibdénmentes minták jól szulfidálódtak, de az Ni-Mo zeolitok nem. XPS analízisből arra a következtetésre jutottak, hogy az oxidált állapotú nikkel a zeolit felületének közelében maradt és szulfidálás hatására diszperzitása növekedett.

A nagy fajlagos felülettel és pórusokkal rendelkező rendezett mezopórusos szilikátok ideális katalizátorhordozók lehetnek. Ennek ellenére ezeket a zeolitoknál nagyobb pórusméretű mezopórusos anyagokat eddig szinte egyáltalán nem használták a finomító hidrogénezés katalizátorainak hordozójaként. A 2.3 fejezetben már említett MCM-41 [62, 63] és HMS [65] hordozókon kívül csak néhányan [94, 95, 96, 97] próbáltak legújabbán SBA-15-öt alkalmazni szulfid katalizátorok hordozójaként. Az SBA-15 olyan mezopórusos szilikát, amely tipikusan 5-9 nm átmérőjű kétdimenziós csatornák hexagonális kötegeiből épül fel és kristályrácsa viszonylag magas hőmérsékletig stabilis [98]. Mivel a legtöbb zeolittal

ellentétben alumíniumot nem tartalmaz, a szilícium-dioxidhoz hasonlóan teljesen semleges, inert hordozónak számít, ezért átmenetifém-foszfid katalizátorhoz kiváló hordozó lehet. Ennek ellenére tudomásunk szerint mi alkalmaztuk először foszfid hordozóként.

A zeolitok szerkezetét alapvetően kétféle módszerrel, ^{129}Xe NMR és Fourier transzformációs infravörös (FTIR) spektroszkópiával tanulmányoztam. Az értekezés korlátozott terjedelme miatt a vizsgált zeolitok (FAU, MFI, MOR) szerkezetéről és az NMR és FTIR spektroszkópia alapjairól nem kívánok egy általános ismertetést adni. Úgy gondolom viszont, hogy a ^{129}Xe NMR kevésbé ismert módszer, ezért ennek lényegét a következő, 2.6. fejezetben ismertetem.

2.6. Zeolitok jellemzése ^{129}Xe NMR módszerrel

A ^{129}Xe NMR módszer kifejlesztése porózus szilárd anyagok tanulmányozására J. Fraissard és munkatársai nevéhez fűződik [99]. Porózus szilárd anyagok vizsgálatához egy olyan molekulára volt szükség, ami nem reaktív, nagyon érzékeny a környezetére és NMR-rel, gyorsan mozgó molekulák elektron perturbációinak vizsgálatára különösen alkalmas technikával detektálható. A xenon 129-es tömegszámú izotópja erre a célra ideálisnak bizonyult, mivel természetes előfordulása a 9 stabilis Xe izotóp között 26 %, magspin kvantumszáma $\frac{1}{2}$, ezért NMR-rel detektálható és rezonancia frekvenciája kb. 10 %-kal magasabb a ^{13}C frekvenciájánál azonos mágneses térerő esetén, ezért ^{13}C detektálására alkalmas NMR spektrométerrel mérhető. A ^{129}Xe detektálásának érzékenysége 32-szer nagyobb a ^{13}C -énál utóbbi kis természetes előfordulása miatt. A tiszta egyatomos xenon viszonylag hosszú spin-relaxációs idejét már nyomnyi mennyiségű paramágneses szennyezés jelentősen csökkenti. Szintén előnyös a ^{129}Xe nagy, akár több ezer ppm-et is elérő kémiai eltolódása (δ) a referenciaként szolgáló xenon gázéhoz képest (δ_0 nulla nyomásra extrapolálva), ami a xenon atom elektron felhője extrém nagy polarizálhatóságának tulajdonítható. A xenon atom viszonylag nagy van der Waals átmérője (440 pm) következtében a vizsgált faujazit típusú (FAU vagy Y) zeolitok nagyüregéről (belső átmérő 1200 pm, bejáratí ablak átmérője 740 pm) nyerhető csak információ, a kisebb üregekről (szodalit üreg és hexagonális prizma) nem [99, 100].

A módszer a zeolit pórusaiban szobahőmérsékleten adszorbeálódott xenon atomok NMR spektrumában a ^{129}Xe jel kémiai eltolódásának (δ) mérésén alapszik, ami a következő, különböző perturbációk által létrejött eltolódások összegéből adódik [100, 101]:

$$\delta = \delta_0 + \delta_E + \delta_M + \delta_{S,NaY} + \delta_{SAS} + \delta_{Xe-Xe} \rho_{Xe} \quad (2.1. \text{ egyenlet})$$

ahol δ_0 a xenon gáz nulla nyomásra extrapolált kémiai eltolódása (referencia, nullának véve), δ_E és (ha van) δ_M a kationok elektromos (E) és mágneses (M) mezeje által okozott eltolódás, $\delta_{S,NaY}$ csak a szerkezetre (NaY) jellemző eltolódás, δ_{SAS} az erős adszorpciós helyek (strong adsorption sites, SAS) által okozott eltolódás, δ_{Xe-Xe} a Xe-Xe ütközéseknek megfelelő eltolódás, ρ_{Xe} pedig a pórusokban adszorbeálódott xenon atomok helyi sűrűsége.

A xenon koncentráció (N) függvényében mért kémiai eltolódás (δ) görbéjének alakja a 2.1. egyenlet paramétereitől függ. Ha nátriumon kívül egyéb kationok nincsenek jelen ($\delta_E = \delta_M = \delta_{SAS} = 0$), akkor δ csak a xenon-felület kölcsönhatástól ($\delta_{S,NaY}$) és a faujazit gömb alakú nagyüregeiben izotróposan eloszló Xe-Xe ütközésektől függ, tehát a $\delta = f(N)$ görbe lineáris lesz. Az egyenes meredeksége a xenon helyi sűrűségével arányosan nő, ezért fordítottan arányos az üres térfogattal. Ha a Xe-Xe ütközések eloszlása anizotróp, a görbe meredeksége nő.

Erős adszorpciós helyek (SAS) jelenlétében a xenon atomok tartózkodási ideje különösen kis nyomáson megnő ezeken a helyeken, ezért a kémiai eltolódás is megnő és a $\delta = f(N)$ görbe minimumon megy át N növekedésével. Ekkor a nulla xenon nyomásra extrapolált kémiai eltolódás jellemző lesz a SAS helyek természetére és számára. Ha ezek az erős adszorpciós helyek többszörös töltésűek és paramágnesesek is (pl. Ni^{2+}), az elméleti görbe még tovább tolódik felfelé a nagyobb δ irányába. Ha különböző típusú erős adszorpciós helyek (pl. hidratált és nem hidratált („csupasz”) Ni^{2+} ionok) helyezkednek el a pórusokban, és ha a xenon atomok az NMR időskála szerint lassan cserélődnek ki ezekkel a helyekkel, akkor többszörös jelet kapunk az NMR spektrumban, ha viszont gyors a kicserélődés, akkor a jelek átlagolódnak és egyetlen csúcs jelenik meg.

A kémiai eltolódás értelmezésére több modell terjedt el az irodalomban [99], amelyek közül a két legfontosabbat röviden ismertetem. Cheung és Fraissard kinetikai, ún. gyors kicserélődési modellje [102, 103] szerint a δ_S xenon-felületi kölcsönhatásra jellemző kémiai eltolódást a pórusok nagysága és alakja, pontosabban a zeolit üregében levő Xe atom közepes szabad úthossza (egy xenon atomnak a pórus falával történő két egymást követő ütközése között befutott átlagos távolsága, ℓ) határozza meg faujazitokra szobahőmérsékleten nulla xenon nyomásra extrapolálva a következő egyenlet szerint:

$$\delta_S = 243 [2,054 / (2,054 + \ell)] \quad (2.2. \text{ egyenlet})$$

ahol $\ell = (D - D_{Xe}) / 2$, D a nagyüreg-, D_{Xe} pedig a Xe atom átmérője. NaY faujazitra és a vele azonos szerkezetű SAPO-37 zeotípusra ezzel a modellel $\delta_S = 58$ ppm-hez $\ell = 560$ pm adódott.

A gyors kicserélődési modellt a viriál tételt figyelembe véve írja le az ún. Fraissard - Cheung egyenlet [104, 105]:

$$\delta = \delta_{-1}\rho^{-1} + \delta_0 + \delta_1\rho + \delta_2\rho^2 \quad (2.3. \text{ egyenlet})$$

ahol δ_0 a kémiai eltolódás xenon sűrűségtől (ρ) független tagjainak összege ($\delta_E + \delta_{S,NaY}$), a $\delta_{-1}\rho^{-1}$ tag reprezentálja a nemlineáris elektromágneses vagy adszorpciós hatást ($\delta_M + \delta_{SAS}$), δ_1 ill. δ_2 pedig a kétszeres ill. háromszoros Xe – Xe ütközéseket veszi figyelembe.

Derouane és mtsai [106, 107] termodinamikai, ún. felületi görbületi modellje szerint a xenon atomok nem mozognak szabadon a pórusokban, hanem kölcsönhatásba lépnek a pórus falával. Ezek szerint a xenon atom és a pórus fala között fellépő, van der Waals erők által meghatározott fiziszorpció energiájának nagyságát a zeolit polaritása és a felület görbülete határozza meg. A nulla xenon nyomásra extrapolált kezdeti izosztérikus fiziszorpció hő (Q_{iso}) az 2.4. egyenlet adja meg:

$$Q_{iso} = RT + C_z C_m W_r(s) \quad (2.4. \text{ egyenlet})$$

ahol R a moláris gázállandó, T az abszolút hőmérséklet, C_z és C_m a szubsztrátum polaritásával és a szorbátum polarizálhatóságával arányos molekuláris állandók, $W_r(s)$ pedig az s görbületű felület hatását kifejező paraméter ($W_r(s) = (1 - D_{Xe} / 2D)^{-3}$). A 2.4. egyenletet a ^{129}Xe NMR jelének kvantitatív kémiai eltolódására (δ_s) vonatkoztatva kapjuk a 2.5. egyenletet:

$$\delta_s = A + C_z C_m W_r(s) \quad (2.5. \text{ egyenlet})$$

ahol $A = -5,35$ és $C_z C_m = 33,44$ adszorbeált xenonra és oxidformájú zeolitokra. A 2.5. egyenletben δ_s a nulla xenon nyomásra extrapolált értékre vonatkozik, amely a pórus fala és a Xe atom közötti kölcsönhatástól függ.

A fenti két modell természetesen határesetnek tekintendő, mivel a valóságban a xenon atomok nem mozognak teljesen szabadon a faujazit nagyüregében, és átlagértékben nem tapadnak teljesen a zeolit pórusainak felületéhez sem.

Kétszeres töltésű kationok esetén a $\delta = f(N)$ görbék már említett nagymértékű pozitív kémiai eltolódását és parabola formáját Fraissard és Ito [100] a xenon nagy polarizálhatóságának és a kationok által generált erős elektromos mező által a Xe elektron felhőjére gyakorolt torzító hatásának tulajdonította. Ito és Fraissard [104] MgY faujazitokon lineáris $\delta = f(N)$ görbét kapott, ha az ioncsere mértéke Mg^{2+} -ra 53 %-nál kevesebb volt, mert ekkor a magnézium ionok a szodalit üregekben és a hexagonális prizmákban levő kation helyekre cserélődtek, tehát a csak nagyüregekbe belépni képes xenon atomokra nem voltak

hatással. 53 %-os ioncsere fölött viszont minimumgörbét kaptak. 70 %-ban Mg^{2+} -ra cserélt MgY-ban a dehidratálás és újahidratálás hatását is követni tudták a spektrumokban [104]: a kémiai eltolódás (δ) és az NMR jel félértékszélessége ($\Delta\omega$) nagymértékben nőtt a dehidratálás hatására és fordítva. Ezek szerint egy zeolitban egy adszorbátum diffúziója követhető ^{129}Xe NMR-rel. Paramágneses kationok (Ni^{2+} , Co^{2+}) esetében a δ_M mágneses tag (2.1. egyenlet) hozzájárulása miatt a kémiai eltolódás mértéke akár néhány ezer ppm is lehet. Ebben az esetben a kationok helyzete és oxidációs állapota tanulmányozható, különösen a redukció, oxidáció és a dehidratálás hatása. NiNaY zeolitokat kalcinált [101, 105] és redukált [108] állapotban vizsgáltak ^{129}Xe NMR-rel. 14 %-os ioncsere (Na^+ -ról Ni^{2+} -ra) fölött a részlegesen dehidratált nikkell ionok beléptek a nagyüregbe [105], de a legtöbb nikkell ion kilépett a nagyüregből hosszú (12 óra) és magas hőmérsékletű (623 K vagy magasabb) hőkezelés [101] vagy hidrogénes redukció (643 K, 3 óra) [108] hatására.

Összefoglalásul a ^{129}Xe NMR módszerrel a következő vizsgálatok végezhetők:

- Zeolitok belső szabad térfogata dimenzióinak és formájának meghatározása a szerkezet ismerete nélkül.
- Szerkezeti hibák felfedése (amelyeket pl. dezaluminálódás okoz) és a hibák jellemzőinek meghatározása.
- Rövid távú (ami pl. XRD-vel nem kinutatható) kristályosság kiszámítása.
- Zeolitok szintézisének és kristályosodási mechanizmusának követése előállításuk során.
- Kationok helyzetének meghatározása a zeolit szerkezetében, migrációjuk, vagy környezetük megváltozásának [pl. (de)hidratáltság] követése.
- „Gátlóanyagok”, pl. adszorbeált molekulák, zeolitvázon kívüli anyagok, katalitikus krakkolás során képződött koks, stb. helyzetének meghatározása a szerkezetben.
- Fémek diszperzitásának (különösen, ha a részecskék elektronmikroszkóppal még nem láthatók) és a részecskéken adszorbeált molekulák eloszlásának a meghatározása.
- Részecskék diffúziójának összehasonlítása a zeolit „ablak” méretének függvényében.

2.7. Foszfor tartalmú modellvegyületek és katalizátorok előállítása

Van Wazer [109] és Aronsson [110] könyve, valamint Rundqvist [111] és Larsson [112] áttekintő munkái foglalják össze a fém-foszfidok röntgendiffrakciós (XRD) méréseinek és előállítási módszereinek korai irodalmát. Ezek szerint a legtöbb ilyen vegyület a megfelelő fémpor és vörös foszfor keverékének néhány napos hevítésével szintetizálható 873 K és 1473 K hőmérséklet között, leszívott és lezárt kvarcüveg csövekben. A termikusan instabilis nagy

foszfortartalmú foszfidok (pl. CoP_2 , CoP_3 , NiP_2 , NiP_3) csak magas hőmérsékleten foszforfelesleg jelenlétében szintetizálhatók („Faraday módszer”). A termikusan stabilis foszfidokat (pl. Co_2P , Ni_2P) néha úgy állítják elő, hogy a nagyobb foszfortartalmú foszfidot sztöchiometrikus mennyiségű fémporral hevítik. Foszfint (PH_3 -at) vezetnek át a forró fém fölött néhány kis P tartalmú foszfid előállításánál. Egy másik lehetőség a foszfátok redukciója hidrogénnel 723 – 973 K hőmérsékleten. Nehézfémek oxidjait vagy sóit tartalmazó nátrium-foszfátok magas hőmérsékletű elektrolízisével is előállíthatók foszfidok.

A fenti módszerek alkalmazásánál számos probléma merülhet fel homogén nikkel- (kobalt-) foszfid fázisok előállítása során. A nikkel-foszfidok fázisdiagrammja nagyon összetett [112] e vegyületek nagy száma miatt. Ezért a homogén fázisok előállítása nehéz. Larsson [112] pl. szintézissel csak kétféle homogén fázist ($\text{Ni}_{2,55}\text{P}$ és Ni_5P_4) tudott előállítani az XRD-vel azonosított 9 fázis közül. A szintézis másik problémája a foszfor nagy gőznyomása magas hőmérsékleten [113]:

$$\log P_{\text{Torr}} = 7,808 - 2729 / T_K \quad (2.6. \text{ egyenlet})$$

A 2.6. egyenlet alapján a P_4 gőznyomása 773 K-en 25 bar, de 1073 K-en (figyelembe véve a P_4 disszociációját P_2 -vé) már 500 bar lenne. (A 2.6. egyenlet [113] szerint csak 1 Torr (349 K) és 760 Torr (553 K) között érvényes, de kénytelen voltam nagyobb nyomásra és hőmérsékletre extrapolált értékekkel számolni, mivel csak ez az egyenlet található meg a szakirodalomban.) A szintézis során a harmadik probléma a szinterelődés és az Ni (Co) kis diffúziós sebessége, ezért a lezárt kvarcüveg csövet két vagy három alkalommal fel kell nyitni a reakció során és újra meg kell őrölni a mintát [113, 114]. A cső felnyitása veszélyes, mivel a reakció során a vörös foszfor pirofóros sárga foszforrá alakulhat át. A foszfint használó előállítási módszerek is veszélyesek, mert ez a gáz mérgező és levegőn öngyulladó. Csak Ni_2P (vagy $\text{CoP} + \text{Co}_2\text{P}$) állítható elő orto-, piro- és metafoszfátok redukciójával [115].

Az előző bekezdésben tárgyalt nehézségek miatt néhány kifinomult előállítási módszert fejlesztettek ki. Sasaki és mtsai [113] pl. egyetlen kvarccső fűtésére két eltérő hőmérsékletre fűtött kemencét használtak, és a mintát a csőnek a magasabb hőmérsékletű kemencében lévő végébe helyezték („csővéges” módszer), hogy a foszfor gőznyomását egy állandó alacsony értéken tartsák. (Egy zárt rendszerben a nyomást a legalacsonyabb hőmérsékletű pont határozza meg.) Jeitschko és mtsai [116] elemi jódot keverték össze Co és P-vel és az ún. „kémiai transzport technikát” (kobalt-jodidon keresztül könnyebben képződik foszfid) alkalmazták CoP_2 és CoP_3 előállítására. Foszfidok rövid reakcióidőn belüli előállítására a porkeverék meggyújtását (égetéses módszer) javasolták [117], de homogén vegyületek nem képződtek.

Ni-P bevonatok rakódhatnak le különböző hordozókra nikkelt hipofoszfát iont és stabilizátort tartalmazó oldatából elektrolízissel vagy áram nélküli leválasztási módszerekkel ötvözet formájában [118, 119]. A hordozó anyag ebben a mikroelektronikai iparban igen fontos eljárásban legtöbb esetben egy fém vagy ötvözet, de a lecsapás szén, műanyagok, kvarc, vagy más szigetelő anyagra is lehetséges. A lecsapási folyamat mechanizmusa rendkívül bonyolult, de csak katalizátorként viselkedő, legtöbbször aktivált felületeken rakódik le az Ni-P bevonat [118]. Az áram nélkül leválasztott fém nikkelt bevonat 3 – 15 m% elemi foszfort tartalmaz szilárd oldat formájában [119]. Az ötvözet foszfortartalma annál nagyobb, minél kisebb a lecsapásra használt oldat p_H -ja [118, 120]. Az Ni-P ötvözet amorffá válik, ha foszfortartalma túllépi a 7 m%-ot [121]. Az amorf állapot megszűnik 573 K fölé hevítés hatására, kristályos Ni_3P , Ni_2P és fémes Ni képződik [120].

A foszfidok stabilitása foszfortartalmuktól függ. Az Ni-P ötvözeteket korrózióvédelemre használják [122], felületük $Ni_3(PO_4)_2$ és $Ni(OH)_2$ keverékévé oxidálódik XPS mérések szerint [123]. Az Ni_2P [122] és Co_2P [124] stabilisak a levegőn történő oxidációval szemben 773 K-ig. A nagy foszfor tartalmú foszfidok termodinamikailag instabilisak lehetnek légköri nyomáson és 773 K felett [116].

Nagyon kevés információ áll rendelkezésre a foszfoszulfidokról illetve a tiofoszfátokról. Feltevésünk szerint a foszfidok erőteljes szulfidálási körülmények között foszfoszulfidokká alakulnak. Az NiPS összetételű foszfoszulfidot elemeiből szintetizálták és sztöchiometrikusnak találták [125]. Ezzel szemben Henry és mtsai [126] légköri nyomáson végzett szintézissel többfázisú anyagot kaptak, NiPS-t csak extrém körülmények (1573 K, 60 kbar) között tudtak előállítani. Ugyanezek a szerzők [127] $CoPS$ -t alacsony nyomáson tudtak szintetizálni. $Co_3(PS_4)_2$ [128] és $Ni_3(PS_4)_2$ [129] tiofoszfátokat Co_9S_8 és P_2S_5 vagy NiS és P_2S_5 összeolvasztásával állítottak elő. $CoPS_3$ és $NiPS_3$ foszfoszulfidokat is szintetizáltak magas hőmérsékleten és XRD-vel jellemezték őket [130]. Legújabban (2008-ban) szobahőmérsékleten is elő tudtak állítani NiPS₃-at nikkelt-nitrát és Li_2PS_3 vizes oldatából történő lecsapással nitrogén védőgáz alatt [131].

Két szabadalom foglalkozik hordozós fém- és foszfor tartalmú katalizátorok előállításával. Az első [132] nagy diszperzitású hordozós fém – foszfor vegyületek előállítását írja le. Ezek szerint a hordozót (szén, SiO_2 , Al_2O_3 , zeolit, stb.) egy fémtartalmú só és egy foszfortartalmú só vagy elemi foszfor oldatával impregnálták, ezt követően redukálták, majd alacsony hőmérsékleten levegőn kalcinálták. A másik szabadalom [133] hidrogénező finomításban használatos katalizátorok előállítását írja le: egy alumínium-oxid hordozót előbb

nikkel- és cirkónium sók, majd egy P-O tartalmú vegyület oldatával impregnálták, aztán szárították, kalcinálták, végül előszulfidálták a prekursorzt.

Amorf Ni-P és Co-P ötvözetekkel bevont SiO_2 hordozós katalizátorok nagy aktivitást mutattak sztirol hidrogénezésében [134, 135], de amorf szerkezetük már alacsony hőmérsékleten (613 – 723 K) kristályosodni kezdett, ezért instabilisnak bizonyultak. Hordozómentes, de nem sztöichiometrikus Ni_2P ($\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ redukálásával előállítva) nagy konverziót mutatott nitrobenzol redukációjában 633 – 693 K-en légköri nyomáson [136]. Alumínium-oxid hordozós Ni_2P és Co_2P katalizátorok (szintén foszfátok redukációjával előállítva) aktívnak bizonyultak butadién buténekké történő parciális hidrogénezésében, a reakciót oxigén promoveálta [137, 138]. Hordozómentes $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ nagy katalitikus aktivitást mutatott az etilbenzol \rightarrow sztirol oxidatív dehidrogénezési reakcióban [139].

Andreev és mtsai [140] 1994-ben (a fosz(foszul)fid modellvegyületeken végzett kísérleti munkánk befejezése után) az alumínium-oxid hordozós NiPS_3 -at aktív katalizátornak találták a tiofén HDS-ben. Mások [131] viszont 2008-ban azt közölték, hogy légköri nyomáson végzett tiofén HDS reakciókörülményei között az NiPS_3 foszfidok (Ni_2P és Ni_5P_4) keverékére bomlik, amelyek katalitikus aktivitása még így is jóval nagyobbak bizonyult az MoS_2 aktivitásánál.

3. CÉLKITŰZÉSEK

A katalizátor, a reagáló anyagok és a képződő termékek együttesen alakítják ki a katalitikus rendszert [141]. Általában a katalizátort egy dinamikusan kialakuló és fejlődő rendszernek tekintem, ami folyamatosan alkalmazkodik a reakció által állandóan változó környezethez. Másrészt tekintetbe kell venni mindegyik katalizátor komponenseinek azt a képességét, hogy többféle funkciót betöltve meghatározza a katalizátor szerkezetét, valamint kölcsönhatását a reaktáns molekulákkal.

Értekezésemnek azért adtam a „Finomító hidrogénezés katalizátorainak aktiválása” címet, mert a szerkezet és aktivitás témakörét egységesen, egymás kölcsönhatásában tárgyalom. Témám a finomító hidrogénezés katalitikus rendszere tágabb értelemben vett aktiválásának (a katalizátor prekursorból az aktív fázis kialakulásának [14]) és működésének tanulmányozása a hagyományos katalizátoroktól kezdve az egyfémesszulfidokon át az új típusú foszf(oszulf)idokig (újgenerációs aktív fázisokig) bezárólag. Az értekezés felépítésének tehát az a logikája, hogy a hagyományos szerkezeti modellektől haladok az egyre újabb, végül teljesen új, egyedi aktív fázisok, ill. szerkezeti modellek felé.

A dolgozatban 3 különböző, egymástól jól elhatárolható (bár esetenként egymással átfedő) katalitikus rendszerrel foglalkozom. Az eredményeket leíró első (sorrendben a 4.) fejezet a „Kétfémesszulfid katalizátorok” címet viseli. Ebben kétféle szerkezeti modellt tárgyalok az aktiválási folyamat sorrendjének (2.1. fejezet) megfelelően. Az első téma (oxisulfid modell) a kandidátusi értekezésemmel lezárt kutatások folytatásának tekinthető. Célunk további bizonyítékokat keresése a kobalt-oxitiomolibdenátok létezésére és szerepére a tiofén HDS reakcióban az oxidformájú prekursor aktiválása során. Célul tűztük ki a hordozómentes modellvegyületek és az Al_2O_3 hordozós katalizátorok szulfidálódási mechanizmusa, a hordozó (szén és Al_2O_3) szerepe, a katalizátor előállításának módja (impregnálás, kalcinálási hőmérséklet), a Co és Mo közti szinergizmus és a dezaktiválódás jelenségének kutatását és kapcsolatát a tiofén HDS aktivitásokkal és hidrogénező szelektivitásokkal az általunk alkalmazott enyhének tekinthető (légtörési nyomás, 673 K hőmérséklet) reakciókörülmények között. A második téma teljesen szulfidált Ni-W (Mo) katalizátorok (Ni-W-S és Ni-Mo-S modell) jellemzése és katalitikus aktivitásának vizsgálata. Ezek a kutatások egy nagyobb projekt részei voltak, amelynek fő célkitűzése új típusú, dízelgázolajok mély hidrodesszulfurálására alkalmas katalizátorok kifejlesztése volt. A partnerektől kapott 3 féle nagynyomáson teljesen szulfidált katalizátor savassága, az aktív fázis és a hordozó kölcsönhatása, és a katalizátor tiofén HDS aktivitása között kerestünk kapcsolatot.

A következő, 5. fejezet az „Egyfémű zeolit hordozós nikkel- (kobalt-) szulfidok” címet viseli. A téma legfontosabb célkitűzése olyan molibdént nem tartalmazó, zeolit hordozós nikkel- (kobalt-) szulfid katalizátorok kifejlesztése, amelyek a hagyományos ipari Co(Ni)Mo/Al₂O₃ katalizátoroknál aktívabbak lehetnek a HDS-ben. Ezeket a zeolitokat szulfidált állapotban mi vizsgáltuk először, ezért a téma kutatása során többféle kérdés merült fel, célunk elsősorban a következő problémák tisztázása volt:

1. Milyen helyeken adszorbeálódik a tiofén a nikkel- vagy kobalt tartalmú (szulfidálatlan) zeolitokon? Mi az tiofén adszorpciójának a sztöchiometriája (egy fématomra hány molekula adszorbeálódik)? Milyen erős a tiofén adszorpciója ezeken a helyeken? Történik-e reakció a tiofén hőmérsékletprogramozott deszorpciója során a zeolit felületén?
2. Milyen savas helyek vannak a zeolitok felületén szulfidálás előtt és után? Van-e kapcsolat (szinergizmus) a savas helyek és a tiofén HDS-ben aktív helyek között? Kimutathatók-e SH csoportok a szulfidált zeolitok felületén?
3. A nikkel tartalmú faujazitok szulfidálása során inkább a katalitikus aktivitás szempontjából fontosabb nagyüregben maradnak-e a nikkel-szulfid részecskék, vagy azok inkább elhagyják-e a nagyüreget? Kiszámítható-e, hogy mennyi nikkel-szulfid van a nagyüregben?

A 2.3. és 2.7. fejezetben tárgyalt nagyon érdekes „foszfor promotor hatás” szisztematikus vizsgálatának tárgyalására az értekezés következő, 6. fejezetében kerül sor. Mivel ez a téma a kezdeti vizsgálatok idején (1990-1992-ben) teljesen újnak számított, célkitűzésünk egy igen sokrétű, komplex kutatás volt; a szóbaeső modellvegyületek előállításától kezdve a szerkezet- és felületvizsgálatokon keresztül a légköri- és nagynyomáson végzett HDS és nagynyomású HDN vizsgálatokig terjedt, lehetőleg minél többféle katalizátor hordozón. Elsődleges célunk az irodalomban leírt lehető legtöbbféle kobalt- és nikkel-foszfid, -foszfoszulfid és -foszfát modellvegyület előállítása volt, majd az így előállított vegyületek összetételének, szerkezetének és felületének meghatározása a rendelkezésünkre álló összes módszerrel. Ezután következett a vegyületek tesztelése légköri nyomáson tiofén HDS reakcióval különféle előkezelések után. Az így kiválasztott, perspektivikusnak tűnő vegyületeket megpróbáltuk minél többféle katalizátor hordozóra felvinni a lehető legtöbbféle módszerrel: az iparban kevésbé használható szénhordozó helyett szilícium-dioxidra, alumínium-oxidra és ezek kombinációjára (SiO₂/Al₂O₃). Az így előállított katalizátorok összetételét és szerkezetét is megvizsgáltuk, hogy valóban rajta van-e az előállítani kívánt modellvegyület. Végül katalitikus aktivitásukat és szelektivitásukat tiofén HDS-sel teszteltük légköri nyomáson és kinolin HDN-nel nagynyomáson. A döntő fontosságú

kísérlet a nagynyomású HDN volt, ebből döntöttük el, hogy sikerült-e az iparban is használható, aktív katalizátort előállítani.

Az utóbbi években az átmenetifém-foszfidok a finomító hidrogénezés újgenerációs katalizátoraivá fejlődtek [9]. Nagyon sokféle módszert fejlesztettek ki az előállításukra, de többek között a katalizátorok aktív fázis tartalmának [54, 67], a kezdeti P/Ni arányoknak [51, 54, 56], és az előkezelési körülményeknek [49-56] a hatása kétséges maradt. Másrészt mezopórusos anyagokat még nem alkalmaztak átmenetifém-foszfid katalizátorhordozónak. Ezért azt a célt tűztük ki magunk elé, hogy sokféle módszerrel jellemzett, sztöchiometrikus összetételű nikkel-foszfid fázisokat állítsunk elő különféle mezopórusos hordozókon többféle aktív fázis tartalom és változatos előkezelési körülmények mellett. A mezopórusos hordozón a nikkel-foszfid katalizátorok aktivitását és a különböző termékek szelektivitását pedig tiofén és dibenzotiofén HDS-sel, valamint piridin és *orto*-metil-anilin HDN-nel nagynyomáson jellemezzük. Kiszámítjuk az új típusú katalizátorok fajlagos aktivitását reakciósebességi állandók formájában és ezt összehasonlítjuk a hagyományos ipari $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ - és $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ referencia katalizátorok irodalomban közölt aktivitásaival. A termékszelektivitások alapján jellemezzük a különböző HDS és HDN reakcióutakat a mezopórusos anyag- és szilícium-dioxid-hordozós nikkel-foszfid katalizátorokon.

A különféle témákat az aktiválási folyamat lényegének kutatása kapcsolja össze: milyen összetételű hagyományos és új típusú katalizátorokat, milyen előállítási és előkezelési módszerekkel, milyen hordozón tudunk aktívabbá, szelektívebbé és stabilisabbá tenni az iparban jelenleg használt hagyományos HDS és HDN katalizátoroknál.

4. KÉTFÉMES HAGYOMÁNYOS KATALIZÁTOROK

4.1. Előzmények

Molibdén- (és kobalt) tartalmú katalizátorokon végzett munkánk előzményének „Co-Mo katalizátorok kölcsönhatása tiofénnel: a szerkezet és aktivitás változásai” című kandidátusi értekezésem tekinthető, amelynek legfontosabb eredményei a következők voltak.

Különböző kobalttartalmú hordozómentes Co-Mo katalizátor prekursorokat ammónium-heptamolibdenát és kobalt-nitrát megfelelő összetételű oldataiból bepárlás, szárítás és levegőn történő 4 órás kalcinálással állítottam elő [142, 143]. A kobalt moláris aránya ($r = \text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$) 0,17, 0,38, 0,50 és 0,68 volt. A kalcinált mintákban XRD-vel MoO_3 -at, CoMoO_4 -et és Co_3O_4 -et mutattam ki, 1:1 Co:Mo molaránynál ($r = 0,50$) az anyag tiszta kobalt-molibdenátból állt EM [32], XRD [143] és IR [144] méréseink alapján. A kobalt és molibdén tartalmú minták felületén dörzsölésre módosulátváltozás ($\text{a-CoMoO}_4 \rightarrow \text{b-CoMoO}_4$) játszódtott le, amit az ibolyaszínű anyag sötétzöld színűre változása mutatott. Röntgendiffrakcióval b-CoMoO_4 fázist nem tudtam kimutatni, ezért az átalakulás valószínűleg csak a felületi rétegekben játszódtott le.

A kalcinálást követően a mintákat hidrogénáramban előredukáltam. A felületmérési adatok azt mutatták, hogy a b-CoMoO_4 módosulatot tartalmazó minták felülete az előredukálás után jelentősen meghaladta az a-CoMoO_4 tartalmú anyagok fajlagos felületét. XRD-vel kimutatható volt MoO_3 , CoMoO_4 és egyes esetekben MoO_2 fázisok jelenléte a hidrogénes kezelés után, de a sávok kiszélesedése gyenge kristályosságra utalt. Az előredukált minták XPS spektrumai azt mutatták, hogy a kobalt tartalom növekedésével az Mo^{4+} -ra jellemző dublett sáv intenzitása az Mo^{6+} -ra jellemző sávpár rovására növekedett, vagyis a molibdén redukciójának (oxigénvesztésének) mértéke nőtt a minták súlyvesztésére vonatkozó adatokkal összhangban [143].

Az előredukált minták kénfelvételét, pontosabban tiofén modellvegyülettel 673 K-en történő kölcsönhatását gázkromatográfiásan vizsgáltam lángionizációs detektorral (tiofén és szénhidrogének), valamint lángfotometriás kéndetektorral (tiofénből képződő H_2S) [142]. A tiofén nem előszulfidált minták esetében szulfidáló ágens és reaktáns is egyben. A mérések során azt tapasztaltam, hogy az előredukált hordozómentes prekursor és a tiofén kölcsönhatásának kezdetén kénhidrogén nem keletkezett a reakcióban, a tiofénből kihasadó kén mennyisége tehát teljes egészében a minta szulfidálására fordítódott. A tiofén konverziójának és a kénhidrogén képződésének a reakció előrehaladása során mért különbségéből számított kénfelvétel mértéke és az XPS mérésekből számolt $\text{S}/(\text{Co}+\text{Mo})$

arányok jó egyezést mutattak [142, 143, 145]. Ebből arra a szulfidálódási mechanizmusra következtettem, hogy az előredukálás során a molibdén atomokon keletkezett anion (O^{2-}) hiányhelyet elektrondonorként tölti be a tiofén molekula kénatomja, amely a C-S kötések hasadása után a molibdén atomhoz kötve marad. Kénhidrogén csak akkor keletkezik a szulfidálás során, amikor ezek a kezdeti anionvakanciák már többé-kevésbé betöltődnek. Az is figyelemreméltó volt, hogy nem tapasztaltam jelentős eltérést a 2 órás és 16 órás előredukálással „aktivált” minták kénmegkötő képessége között.

Kandidátusi értekezésem legfontosabb eredménye talán az volt, hogy a hordozómentes prekurzorok szulfidálásának kezdeti szakaszában, tehát a tiofénből származó kén beépülése során röntgendiffrakcióval kobalt-oxitiomolibdenátokat mutattam ki. Mivel ekkor mértem ezeken a mintákon a legnagyobb tiofén HDS katalitikus aktivitást, ezt ennek a rövid életű átmeneti terméknek tulajdonítottam [143]. A részlegesen szulfidált katalizátorokat a szakirodalomban (2.1. ábra) oxisulfidoknak nevezik, ezért az egyszerűség kedvéért az oxitiomolibdenát aktív fázist tartalmazó katalitikus rendszert „oxisulfid modell”-nek nevezem a továbbiakban.

A $CoMoO_4$ -ból erőteljes szulfidálás hatására képződő katalizátor összetételét és felületi állapotát a szulfidáló ágens minősége határozta meg. Kénhidrogén hatására a felületet EM-mel kimutatott MoS_2 rétegek fedték be, tiofénnel történő szulfidálás hatására viszont az MoS_2 és Co_9S_8 különálló krisztallitokká szegregálódott [32].

Résztvettünk egy Európai Unió által szponzorált „Dízel motorokban használt üzemanyagok mély hidrogénező kénmentesítése” elnevezésű ún. JOULE projektben. A projekt keretében a partnerek által biztosított háromféle katalizátor (NiW / amorf szilícium-dioxid - alumínium-oxid (ASA), NiW / Al_2O_3 és $NiMo$ / Al_2O_3) kénfelvételét, savasságát és tiofén HDS aktivitását vizsgáltuk légköri nyomáson impulzus- és átfolyós rendszerben. Az előkezelések után adszorbeált piridín infravörös sávintenzitásainak mérésével a katalizátorok savasságának jellemzését, valamint a tiofén HDS tesztek az átfolyós rendszerben én végeztem el. Mivel az átfolyós rendszerben szulfidált katalizátorok nagymértékben szulfidáltak voltak, ezekre a „Ni-Mo-S (Ni-W-S) modell” vonatkozik.

4.2. Hordozómentes (Co)-Mo oxidok aktiválása

Kandidátusi értekezésem benyújtása után tovább folytattam az $MoO_3-CoMoO_4-Co_3O_4$ rendszer aktiválásának vizsgálatát. Egy átfolyós infravörös cellában tanulmányoztuk a hordozómentes modellvegyületek *in-situ* szulfidálásának folyamatát. Az $r = Co/(Co+Mo) = 0,68$ összetételű $CoMoO_4 + Co_3O_4$ tartalmú modellvegyület tiofénes szulfidálása során a

minta különbség infravörös spektrumát – mikor az a legnagyobb tiofén konverziót és hidrogénező szelektivitást mutatta – összehasonlítottuk az α -CoMoO₄ és a Co₃O₄ infravörös spektrumával [146]. A 660 cm⁻¹ hullámszámnál megjelenő negatív sávot úgy értelmeztük, mint a Co₃O₄ spektrumában levő megfelelő sáv intenzitásának csökkenését a kobalt-oxid szulfidálása miatt, vagy mint az α -CoMoO₄ spektrumában levő széles sáv eltűnésének következményét. 900 cm⁻¹ hullámszám fölött egy jellegzetes derivált alakú sáv jelent meg a különbség spektrumban, amit a megfelelő terminális Mo-O kötés szulfidálás következtében történő megerősödésének tulajdonítottunk. Az így részlegesen szulfidált kobalt-molibdenát 800-900 cm⁻¹ között és 600 cm⁻¹ alatt mért kis intenzitású infravörös sávjait irodalmi analógiák alapján különböző oxitiomolibdenát (pl. MoO₂S₂²⁻, MoO₃S₂²⁻, stb.) képződményekhez rendeltük [146]. Ily módon infravörös spektroszkópiával is sikerült megerősíteni az XRD-vel már előzőleg kimutatott [143] kobalt-oxitiomolibdenátok létezését a nekik tulajdonított kiemelkedő tiofén HDS aktivitás kezdeti szakaszában.

Tovább tanulmányoztuk az előző fejezet 4. bekezdésében tárgyalt szulfidálódási mechanizmust is XPS-sel és tiofén HDS katalitikus aktivitás mérésekkel [147]. MoO₃ (r=0) és α -CoMoO₄ (r=0,50) mellett nagyon kis kobalt tartalmú MoO₃ (Co/MoO₃ r=0,005) XPS spektrumait vizsgáltuk a tiofénes kezelés előrehaladásának különböző szakaszaiban. Megállapítottuk, hogy a tiofénnel történő szulfidálás befejezése (vagyis a kénhidrogén megjelenése, másnéven áttörése) előtt a CoMoO₄ felületi rétegeinek kobalt tartalma (52%) alig tér el a tömbi aránytól (50%), az áttörés pillanatában sem változik (48%), az áttörés után viszont szinte kizárólag csak kobalt van a felületen (90%, lásd 4.1. táblázat). A nyomnyi mennyiségű (0,5%) tömbi kobaltot tartalmazó minta (Co/MoO₃, amelyet MoO₃ kobalt-nitrát oldattal történő impregnálásával, majd kalcinálással állítottunk elő) kezdeti nagy felületi kobalt tartalma (22%) a kénhidrogén áttörése után gyakorlatilag nem változik (26%, 4.1. táblázat). Az XPS spektrumok szerint viszont az áttörés előtt csak a CoMoO₄ minta molibdénje szulfidálódik nagymértékben, a Co/MoO₃ és az MoO₃ mintáé nem [147], amit a 4.1. táblázatban látható felületi S/(Co+Mo) arányok is megerősítenek. Csak a CoMoO₄ minta Co 2p XPS sávja változik meg az áttörés után [147], amiből arra következtetünk, hogy csak ez a kobalt van szulfidált állapotban.

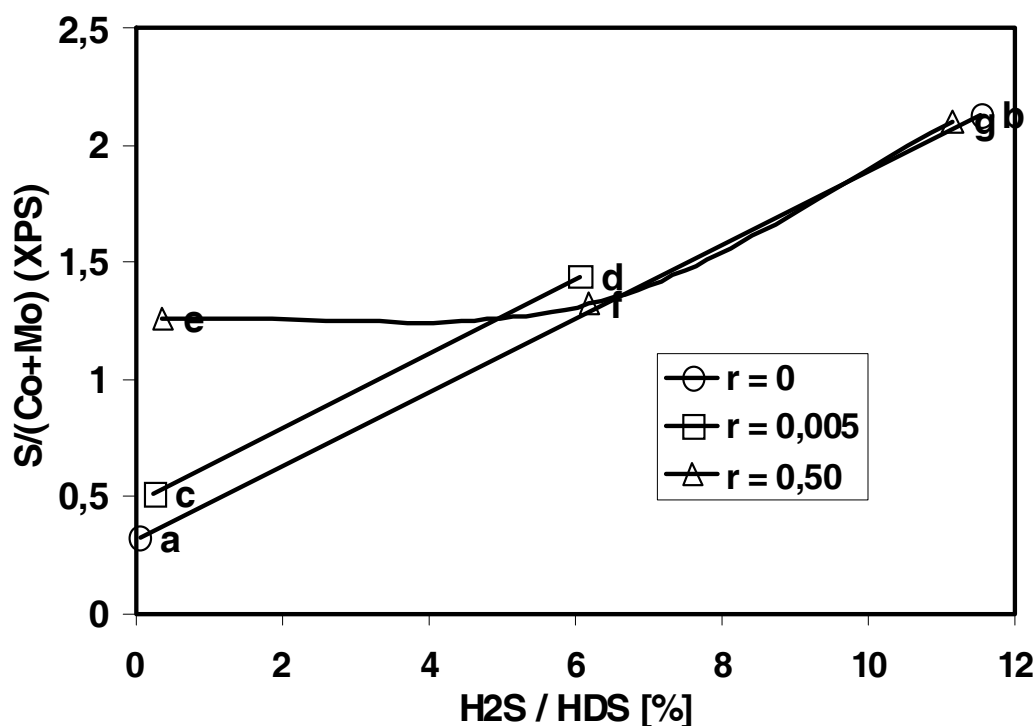
Ezen eredmények alapján a már említett szulfidálódási mechanizmust úgy finomítjuk tovább, hogy a kénhidrogén áttörése előtt a kobalt szerepe a molibdén szulfidálódásának megkönnyítése azáltal, hogy segíti a molibdén atomokon az anionvakanciák létrehozását, de maga a kobalt ekkor még nem szulfidálódik. Ezt bizonyítja pl. a 4.1. táblázatban az MoO₃ 0,32-es és a Co/MoO₃ 0,51-es S/(Co+Mo) értéke az áttörés előtt. Az áttörés után már főleg a

4.1. táblázat Hordozómentes MoO_3 ($r = \text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo}) = 0$), Co/MoO_3 ($r = 0,005$) és CoMoO_4 ($r = 0,50$) XPS spektrumaiból számított felületi $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ és $\text{S}/(\text{Co}+\text{Mo})$ mólarányok a kénhidrogén áttörése előtt és után. ((**a-g**) a 4.1. és 4.2. ábrára vonatkozik) [147]

modell vegyület	Co/(Co+Mo) a H_2S áttörése		S/(Co+Mo) a H_2S áttörése	
	előtt	után	előtt	után
MoO_3	0 (a)	0 (b)	0,32 (a)	2,13 (b)
Co/MoO_3	0,22 (c)	0,26 (d)	0,51 (c)	1,44 (d)
CoMoO_4	0,52 (e)	0,48 (f) 0,90 (g)	1,26 (e) 1,32 (f)	2,10 (g)

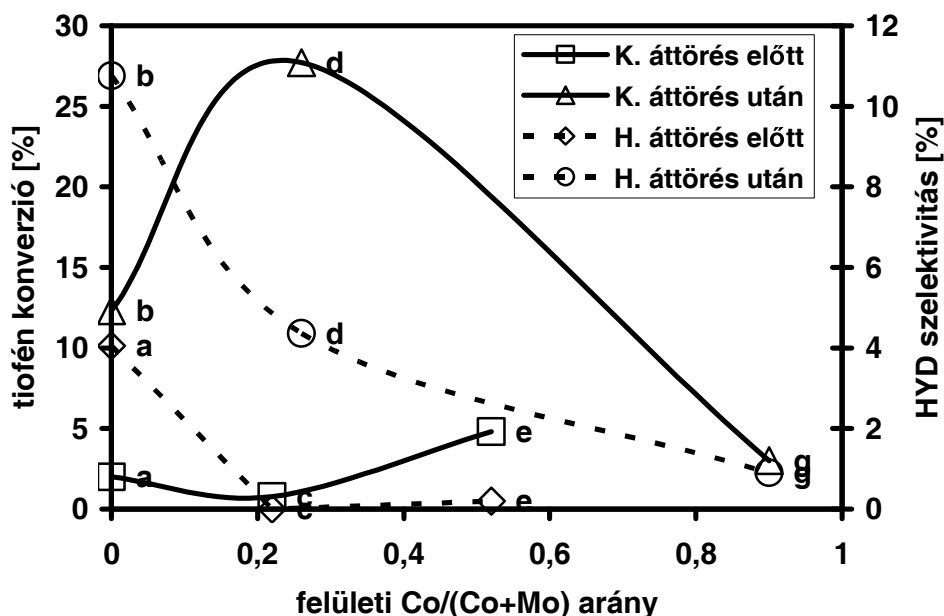
kénhidrogén erősebb redukáló és szulfidáló hatása érvényesül a tioféné helyett (amit a H_2S tiofénnél nagyobb elektron donációs készsége és kisebb mérete magyaráz), ami valószínűleg a hatékonyabb és gyorsabb $\text{O} \rightarrow \text{S}$ csere mechanizmussal történik: a felületi kéntartalom nagymértékben megnő, a kénhidrogén a kobaltot is képes szulfidálni, ennek hatására a keletkező Co_9S_8 a felületre szegregálódik (4.1. táblázat), amit az elektronmikroszkópos eredményeink [32] is bizonyítanak. A szulfidálás megkezdése előtt eredetileg a felületen lévő kobalt (Co/MoO_3 minta) viszont vagy nem szulfidálódik, vagy meggátolja az alatta lévő molibdén atomok teljes mértékű szulfidálódását (1,44-es $\text{S}/(\text{Co}+\text{Mo})$ érték az áttörés után).

A szulfidálódási mechanizmus további tisztázása céljából az XPS-sel mért „felületi” $\text{S}/(\text{Co}+\text{Mo})$ arányokat mutatom be a kénhidrogén parciális nyomásának a tiofén konverzióhoz viszonyított arányának ($\text{H}_2\text{S}/\text{HDS}$) függvényében a 4.1. ábrán [147]. Figyelemreméltó, hogy csak az **e** jelű minta, vagyis a CoMoO_4 a kénhidrogén áttörése előtt nem illeszkedik a többi pont által létrehozott egyenesre. Ugyanakkor a Co/MoO_3 minta nem képes aktiválódni az MoO_3 ill. CoMoO_4 **b** ill. **g** pontjának megfelelő szintre. Az MoO_3 tehát kobalt nélkül is képes aktiválódni, de csak a mobilis, a tömbben is nagy mennyiségben jelenlévő kobalt képes a molibdént hatékonyan aktiválni. XRD [143] és EM [32] eredményeink szerint a CoMoO_4 redukciója során új kristályos fázisok nem jelennek meg és a részecskéknek csatornás szerkezete alakul ki. Az is elképzelhető, hogy az MoO_3 -ban és a Co/MoO_3 mintákban a tömbi kobalt hiánya miatt anionvakanciák alig tudnak kialakulni, ezért a szulfidálás a tiofén esetében kevésbé hatékony $\text{O} \rightarrow \text{S}$ csere mechanizmussal megy végbe már az áttörés előtt is. Ez magyarázhatja a 4.1. táblázatban bemutatott kis $\text{S}/(\text{Co}+\text{Mo})$ arányukat az áttörés előtt, valamint azt, hogy az $\text{O} \rightarrow \text{S}$ csere mechanizmussal szulfidálódó minták a 4.1. ábrán egy egyenesre esnek: csak a CoMoO_4 szulfidálódik anionvakancia betöltődéssel az áttörés előtt (**e** pont a 4.1. ábrán).



4.1. ábra XPS-sel mért felületi S/(Co+Mo) arányok a kénhidrogén parciális nyomásának a tiofén konverzióhoz viszonyított arányának (H₂S/HDS) függvényében [147].

A tiofén konverziókat és hidrogénező szelektivitásokat mutatom be a 4.2. ábrán az XPS-sel mért felületi Co/(Co+Mo) arányok függvényében [147]. A folytonos vonal a konverziókra, a szaggatott pedig a C₄ hidrogénező szelektivitásokra (bután / Σ C₄ termékek) vonatkozik. A CoMoO₄ viszonylag kis HDS aktivitása a kénhidrogén áttörése előtt (e) és a konverzió további csökkenése az áttörés után (g), valamint szinte elhanyagolható hidrogénező szelektivitása azzal magyarázható, hogy ennek a katalizátornak a maximális aktivitása már jóval a kénhidrogén megjelenése előtt jelentkezik, ekkor már a csökkenő katalitikus aktivitás szakaszában van [147]. Az, hogy a CoMoO₄ még a szulfidálódás kezdeti szakaszában (4.1. táblázat) eléri maximális aktivitását, újabb bizonyíték a kobalt-oxitiomolibdenát átmeneti termékek kiemelkedő HDS aktivitására. A másik két minta viszont még nem érte el maximális aktivitását ill. szelektivitását az áttörés előtt (a b ill. d pontok az a ill. c pontok fölött vannak mind a konverzió, mind a szelektivitás esetében a 4.2. ábrán). A csökkenő hidrogénező szelektivitások a felületi kobalt koncentrációjának növelésével általános érvényűnek tekinthetők, mivel átáramlásos rendszerben is ezt tapasztaltuk [148]. Ugyanakkor a hidrogénező szelektivitások mindhárom mintán nőttek a kénhidrogén áttörése után, valószínűleg a szulfidáltság mértékének növekedése miatt.



4.2. ábra Tiofén konverziók (K. folytonos vonal) és C₄ hidrogénező szelektivitások (H. szaggatott vonal) az XPS-sel mért felületi Co/(Co+Mo) arányok függvényében a H₂S áttörése előtt és után [147].

Összefoglalásul megállapítható, hogy a hordozómentes MoO₃ – CoMoO₄ – Co₃O₄ rendszereken végzett infravörös spektroszkópiás – tiofén HDS aktivitás, valamint az XPS-sel vizsgált felületi összetétel – tiofén HDS aktivitás és C₄ hidrogénező szelektivitás közötti összefüggést feltáró munkák megerősítették kandidátusi értekezésem legfontosabb eredményét, miszerint a szulfidálás kezdeti szakaszában tapasztalható kiemelkedő tiofén HDS aktivitás rövid életű kobalt-oxitiomolibdenát átmeneti termékeknek tulajdonítható. Nagymennyiségű tömbi kobalt jelenlétében a tiofénes szulfidálás valószínű mechanizmusa a molibdén atomokon képződő anionvakanciák betöltése a tiofén kénatomja által. Más esetekben a szulfidálódás az O→S csere mechanizmussal történik, ami jóval könnyebben megy végbe kénhidrogénnel, mint tiofénnel. Kénhidrogénes kezelés hatására a tömbi kobalt a felületre szegregálódik és szulfidálódik, de ennek következtében nem növekszik a tiofén HDS katalitikus aktivitás. A hidrogénező szelektivitás a szulfidáltság mértékének növekedésével párhuzamosan növekszik.

4.2. Szén és alumínium-oxid hordozós (Co)-Mo oxidok aktiválása

A szénhordozó átmenetet képez a hordozómentes és az alumínium-oxid hordozós rendszerek között, mivel utóbbival ellentétben inertnek tekinthető és szerepe csak a nagy

fajlagos felület biztosítása. A szénhordozós kobalt-molibdén rendszer aktiválását mi is tanulmányoztuk [149]. Háromféle (különböző fajlagos felületű, pórustérfogatú és pórusméret eloszlású) szénhordozón impregnálással előállított Mo/C, CoMo/C és Co/C katalizátor tiofén HDS aktivitását vizsgáltuk előredukálás (RED) vagy előszulfidálás (SUL) után légköri nyomáson. Jellegzetes szinergikus hatás nem mutatkozott, ami annak tulajdonítható, hogy az alkalmazott reakciókörülmények között (légköri nyomáson) egyik fém sem képes hatásosan szulfidálódni. Az „egyfémes kobalt-szulfid” modellt alátámasztandó (bár az szigorúan csak teljesen szulfidált rendszerekre igaz), az Mo/C és Co/C katalizátorok aktivitása és hidrogénező szelektivitása összemérhetőnek bizonyult. A szénhordozó CO₂ gázzal történő aktiválása során a mikropórusok kiszélesedése és a mezopórusok számának növekedése hozzájárult a CoMo fázis optimális eloszlásához a hordozón.

A hidrogénező finomításban elsősorban CoMo/Al₂O₃ katalizátorokat használnak, ezért ezeket mi is több szempontból, előállításuk és aktiválásuk több szakaszában is vizsgáltuk. MoO₃/Al₂O₃ katalizátorokat állítottunk elő impregnálással vizes oldatból, vagy MoO₃ és Al₂O₃ keverékének szilárd/szilárd fázisú nedvesítésével (szétterítésével) nedves vagy száraz oxigén atmoszférában [150]. A víz szerepe nagyon fontos a szétterítési folyamatban, ugyanis teljesen száraz oxigén atmoszférában MoO₃ van a hordozó felületén, vízgőz jelenlétében viszont felületi heptamolibdenát részecskék képződnek. A különböző előkezelési és reakció körülményektől függetlenül mindig az oxid prekursor állapotban felületi heptamolibdenátot tartalmazó katalizátorokon mértük a legnagyobb tiofén HDS aktivitást a háromféle mintán háromféle előkezelés után. Ezt a viselkedést azzal magyaráztuk, hogy a heptamolibdenát anion kémiai kötődése a hordozó felületéhez szulfidálás hatására diszperzebb szulfidált fázist eredményez, mint a hagyományos, mobilis MoO₃ fázisé.

A kalcinálási (CAL) hőmérséklet hatásának vizsgálata CoMo/Al₂O₃ katalizátorokon azért fontos, mert tanulmányozni lehet a magas hőmérsékletű kalcináláskor lezajló közismert [1, 14, 15] folyamatok - a kobalt Al₂O₃ hordozóba történő diffúziójának és a folyamatban katalitikus szempontból inaktív CoAl₂O₄ spinell képződésének, szinterelődés miatt a fajlagos felület csökkenésének, valamint az MoO₃ szublimálódása miatt a molibdén tartalom csökkenésének – hatását a katalizátor szerkezetére és aktivitására.

Normális (773 K) vagy magas (1073 K) hőmérsékletű kalcinálással állítottunk elő γ -Al₂O₃ hordozót boehmite hordozóból, majd az impregnálással készített [r = Co/(Co+Mo) = 0,65 összetételű] CoMo/Al₂O₃ katalizátor prekursorokat ugyanezek a hőmérsékleteken (773 vagy 1073 K) kalcináltuk [151]. Háromféle előkezelés (CAL, RED, SUL) és a szokásos légköri nyomáson végzett tiofén HDS után a mintákat *ex situ* XPS-sel jellemeztük. A magas

hőmérsékleten kalcinált katalizátor már világoskék színével is jelezte a CoAl_2O_4 képződését, amit a minta atomabszorpcióval (AAS) kimutatott kis kobalt tartalma indirekt módon is jelzett. (A feltárás során a spinell nem oldódik fel.) Ennek ellenére előszulfidálás után a legnagyobb HDS aktivitást ez a katalizátor mutatta, feltehetően azért, mert a reakció után a legnagyobb felületi $\text{S}/(\text{Co}+\text{Mo})$ arányt ezen mértük XPS-sel.

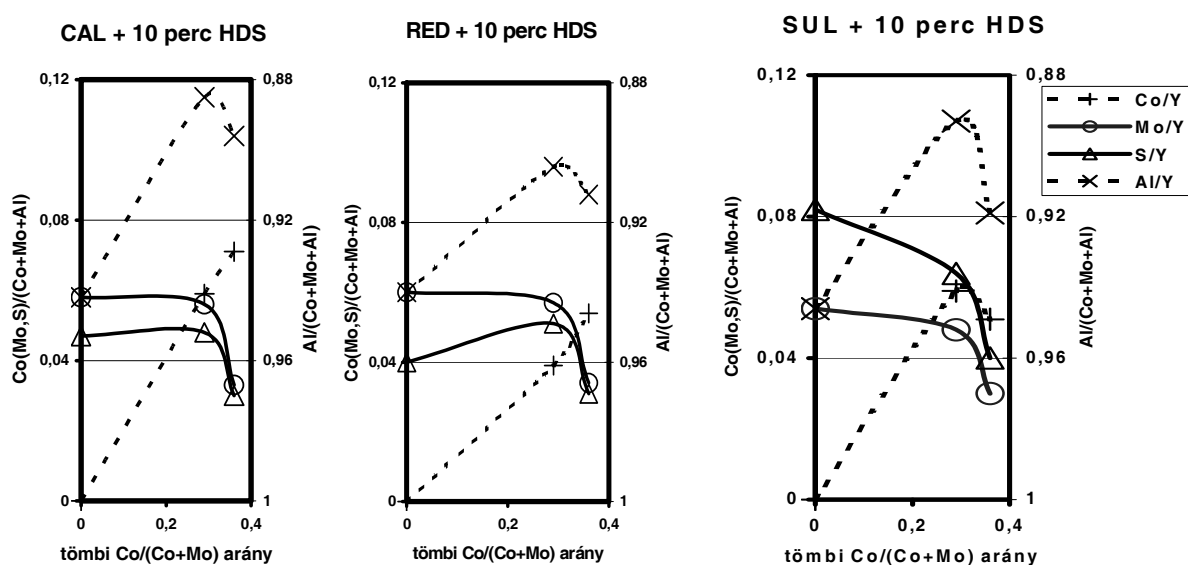
A minták egyikének fajlagos felülete sem érte el az alumínium-oxid hordozóét, amit nem szinterelődéssel magyaráztunk, hanem azzal, hogy a molibdénis fázis lerakódott a hordozó pórusaiban. A fajlagos felület csökkenésének ellenére a kezelés hőmérsékletének emelése az egységnyi fajlagos felületre számított tiofén HDS aktivitást (különösen előszulfidálás után) minden katalizátoron növelte. Az XPS eredményekből számolt felületi koncentrációk eredményeit elemezve arra a következtetésre jutottunk, hogy – a hordozómentes rendszerekben mért eredményekkel összehangban – itt is a legnagyobb mértékben szulfidált felületek a leginkább aktívak. A magas hőmérsékleten kalcinált mintákban inkább a molibdén, az alacsony hőmérsékleten kalcinált mintákban pedig inkább a kobalt szulfidálódott előszulfidálás, majd az ezt követő katalitikus reakció során. Ez újabb közvetett bizonyíték a kobaltnak az Al_2O_3 hordozóba diffundálására a magas hőmérsékletű kalcinálás során [151].

Koimpregnált és konszekutívan impregnált Al_2O_3 hordozós és hordozómentes CoMo katalizátorokon vizsgáltuk a szinergizmus és a dezaktiválódás jelenségét egy másik munkánkban [152]. A légköri nyomáson 2 órán át 673 K-en $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ eleggyel végzett előszulfidálás (SUL) során az aktív fémek csak részlegesen szulfidálódtak, XPS-sel felületi kobalt feldúsulást mutattunk ki. A reakció során mutatkozó szinergikus hatást (vagyis hogy adott összetételnél a CoMo katalizátor aktivitása nagyobb, mint összetevőinek külön-külön mért összegzett aktivitása) átmenetinek találtuk mind a hordozómentes, mind az Al_2O_3 hordozós CoMo katalizátorokon. Ezt a jelenséget részben az enyhének tekinthető előkezelési körülmények miatt bekövetkező szulfidáltság részleges voltának, részben pedig a közvetlen Co-Mo kapcsolat megszűnésének tulajdonítottuk a kobalt XPS-sel kimutatott felületi szegregálódása miatt. A hordozós katalizátorok széntartalmának meghatározása kokszolódást mutatott a reakció lejátszódása során, ami magyarázta a dezaktiválódás jelenségét ezeken a rendszereken.

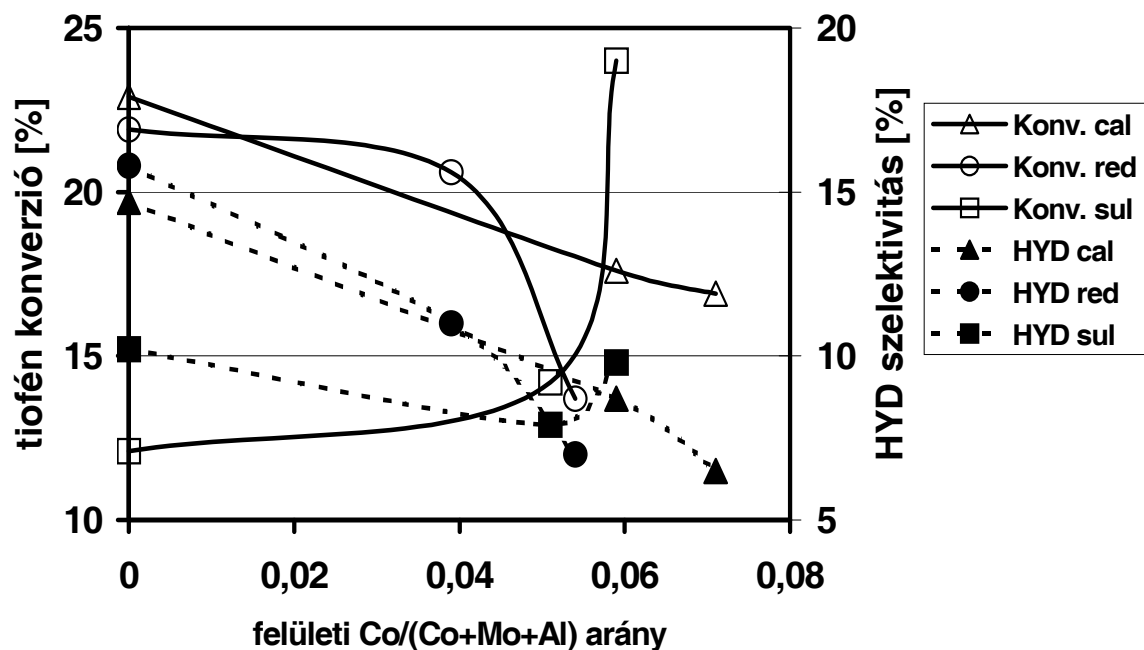
Koimpregnált CoMo/ Al_2O_3 katalizátorok XPS-sel mért felületi összetétele és tiofén HDS aktivitása között kerestünk kapcsolatot a szokásos előkezelések (CAL {csak kalcinálás}, RED, SUL) és a tiofén HDS reakció után egy másik munkánkban [153]. Az XPS spektrumokban az Mo 3d és Co 2p sávok alig változtak meg előredukálás hatására a

hordozómentes CoMo prekursorokkal ellentétben [153]. Ebből arra következtettünk, hogy az Al_2O_3 hordozós katalizátorokban a redukció mértéke jóval kisebb, mint a hordozómentes rendszerekben. A 4.3. ábrán mutatom be az $r = \text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo}) = 0, 0,29$ és $0,36$ összetételű CoMo/ Al_2O_3 katalizátorok XPS-sel mért felületi atomarányait a tömbi összetétel függvényében különböző előkezelések (CAL, RED, SUL) és 10 perc időtartamú tiofén HDS reakció után. Az ábrán egyértelműen látszik, hogy a felületi Mo/Y és S/Y ($Y=\text{Co}+\text{Mo}+\text{Al}$) arányok párhuzamosan változnak (folytonos vonalak) a három féle előkezelés (és a HDS reakció) után, hasonló korreláció van a Co/Y és az inverz skálán ábrázolt Al/Y arányok (szaggatott vonalak) között. Mivel a felületi kén- és molibdén-tartalom között párhuzam mutatkozik, ez azt jelenti, hogy a kén elsősorban a molibdénhez és nem a kobalthoz kötődik. A kobalt pedig a hordozó felületén, vagy annak XPS-sel detektálható felső rétegeiben helyezkedik el. Ugyanakkor az előszulfidált (SUL + 10 perc HDS) minta felületén az S/Y arány görbéje az Mo/Y görbe fölött halad (4.3. ábra), tehát a molibdén sokkal nagyobb mértékben szulfidált, mint a másik két mintában, vagy a kobalt is (részben) szulfidálódott.

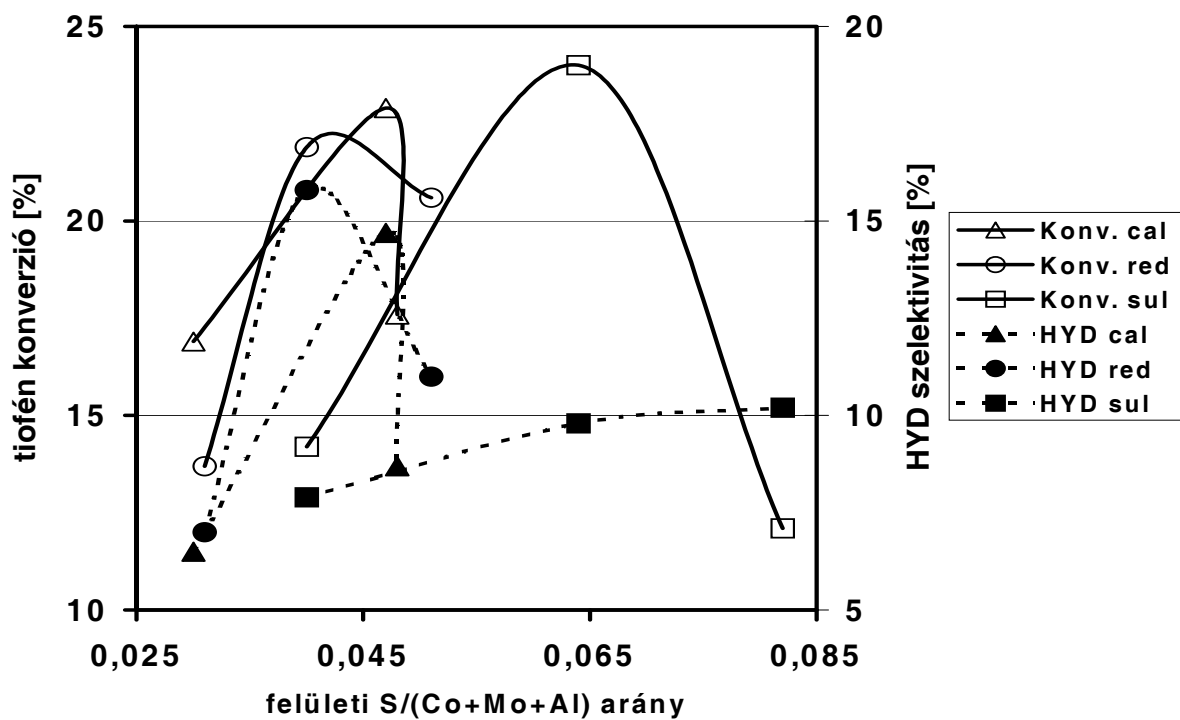
A tiofén konverziókat és a C_4 hidrogénező szelektivitásokat ($\text{butánok}/\sum \text{C}_4$) az XPS-sel mért felületi Co/Y és S/Y függvényében mutatom be a 4.4. és 4.5. ábrán. A folytonos vonalak a konverziókat, a szaggatott vonalak a hidrogénező szelektivitásokat jelölik. A felületi Co/Y aránnyal a nem előszulfidált katalizátorok HDS aktivitása (4.4. ábra, Konv. cal és Konv. red görbe) csökken, ezzel szemben az előszulfidált mintáé meredeken nő (4.4. ábra, Konv. Sul



4.3. ábra XPS-sel mért felületi atomarányok (X/Y) a tömbi összetétel függvényében különböző előkezelések (CAL, RED, SUL) és 10 perc időtartamú tiofén HDS reakció után [153].



4.4. ábra CoMo/Al₂O₃ katalizátorokon mért tiofén konverzió és C₄ hidrogénező szelektivitás az XPS-sel mért felületi Co/(Co+Mo+Al) arányok függvényében [153].



4.5. ábra CoMo/Al₂O₃ katalizátorokon mért tiofén konverzió és C₄ hidrogénező szelektivitás az XPS-sel mért felületi S/(Co+Mo+Al) arányok függvényében [153].

görbe). A hordozómentes rendszerben a tiofén konverziók a H_2S áttörése után maximumon mentek át a növekvő felületi $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ arány függvényében (4.2. ábra). A nem előkezelt (CAL+10) mintákon a konverzió közel lineárisan csökken a felületi Co/Y (4.4. ábra, Konv. cal görbe) és a tömbi $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ arány [152] függvényében is. Az előredukált (RED+10) és előszulfidált (SUL+10) katalizátorok aktivitásváltozásának ellentétes iránya (4.4. ábra, Konv. red és Konv. sul görbe) eltérő szulfidálódási mechanizmusukkal magyarázható: több felületi kobalt promoveálja a molibdén redukcióját az előredukálás során a tiofénnel nehezen szulfidálható MoO_2 -vé [14, 23]. A kénhidrogén előszulfidálás alatt viszont a sok felületi kobalt jelenlétében a molibdén és a kobalt is hatékonyan szulfidálódik, mint azt a hordozómentes rendszereknél (4.1. fejezet) láttuk. A hidrogénező szelektivitások durván követik a konverziós görbét, de a konverziónál meredekebben csökkennek a Co/Y arány növekedésével (4.4. ábra) [143, 147, 148, 152, 153]. A kobalt szulfidáltságát bizonyítja az előszulfidált minta $\text{Co}/\text{Y}=0,05$ és $0,06$ -nál mért kis hidrogénező szelektivitása, mert a szulfidált kobalt gátolja a hidrogénezést [143, 147, 152]. A felületi kén tartalom függvényében ábrázolt aktivitások és szelektivitások az előszulfidált katalizátor szelektivitásának kivételével haranggörbék (4.5. ábra). Az előszulfidált mintának a többi katalizátornál nagyobb S/Y aránynál mért maximuma a konverziónál és a maximum hiánya a hidrogénező szelektivitásnál (4.5. ábra Konv. sul és HYD sul görbe) szintén a felületi kobalt másik két mintáénál nagyobb mértékű szulfidáltságát bizonyítja. Ugyanakkor a molibdén is nagyobb mértékben szulfidált az előszulfidált mintákban, mert pl. a 4.3. ábrán az S/Y görbe csak az előszulfidált minta esetében halad az Mo/Y görbe fölött.

Felmerül a kérdés, hogy miért van egy „optimális” szulfidáltsági állapot a HDS aktivitás szempontjából, miért nem nő az aktivitás lineárisan (vagy szinergizmus esetén a lineárisnál is erősebben) a felületi szulfidáltság mértékével. A hordozómentes rendszerekben mért eredményeink alapján a mi enyhének számító reakciókörülményeink (légköri nyomáson végzett előszulfidálás, rövid reakcióidők) között oxiszulfidok [14, 27, 154] ill. oxitiomolibdenát-szerű [143, 146] felületi képződmények jelenlétét javasoljuk az általunk vizsgált alumínium-oxid hordozós katalizátorokban is. Közvetlen bizonyítékunk nincs e képződmények létezésére az Al_2O_3 hordozós katalizátorokban, de a hordozómentes CoMoO_4 [143] és az $r = 0,29$ összetételű hordozós katalizátor közötti hasonlóságok alátámasztják ezt a javaslatot: CoMoO_4 -szerű képződmények jelenléte (a hordozós katalizátorban a Co 2p XPS sáv szatellita szerkezete alapján [153]), XPS-sel mért 1:1 felületi Co/Mo arány [153], és hasonló felületi (XPS) $\text{S}/(\text{Co}+\text{Mo})$ arányokat ($0,49$ ill. $0,42$ - $0,54$) mértünk mindkét katalizátor felületén a szulfidálódás kezdeti szakaszában.

A hordozós és hordozómentes (Co)Mo katalizátorok kénfelvételére vonatkozó vizsgálataink főbb eredményeit a következőképpen összegzem [145]:

Hordozómentes katalizátorok esetében az S/Mo ill. S/(Co+Mo) arány a katalizátor egész tömegét figyelembe véve nagyobb, mint az Al_2O_3 hordozós katalizátorokon és jelentősen meghaladja a felületi Mo ill. Co+Mo atomok számát. XPS vizsgálati eredményeink szerint a hordozós katalizátorok felületi rétegeiben az S/Mo ill. az S/(Co+Mo) arány 1 körül, ill. 0,5-1,5 között van az előkezeléstől függően. Az XPS és a H_2S felvételre [145] vonatkozó vizsgálataink alapján a kén sokkal nagyobb mértékben kötődik a molibdénhez, mint a kobalthoz. A hordozómentes katalizátorok kismértékű redukciója 673 K-en már 2 órás hidrogénes kezelés (előredukálás) során végbemegy, ezzel szemben a hordozós katalizátorok ilyen körülmények között észrevehetően nem redukálódnak XPS és TPR [145] eredményeink alapján. Jelentősebb redukció csak tiofén vagy kénhidrogén hatására következik be, ahogy azt az XPS spektrumok [153] mutatják.

A katalitikus aktivitás mértékének definiálása a folyamatosan szulfidálódó katalizátor esetében nem lehetséges a szokásos módon, mivel az előkezelések során és a nem teljes mértékű szulfidáltság esetén maga a tiofénes reakció is módosítja a katalizátorok fajlagos felületét és a felület kémiai összetételét [143, 151]. Hordozómentes prekursoroknál a redukált minta fajlagos felülete a kiindulási anyag akár 20-50%-ára is csökkenhet, a felületi összetétel változására pedig sok XPS mérési eredményt mutattam be a dolgozatban. Ezért a kénes kezelés értelmezésénél nehezen különböztethető meg a kémiai összetétel és a szerkezet változásainak szerepe a fajlagos felület változásának hatásától.

A katalitikus aktivitás gyors kezdeti csökkenésében és a kvázistacionárius aktivitás kialakulásában valószínűleg a fajlagos felület drasztikus csökkenése, majd ezt követő stabilizálódása játszik fontos szerepet. A konverzió csökkenésének mértéke általában nagyobb a fajlagos felület csökkenésénél, ez leginkább éppen a legaktívabb hordozómentes modellvegyület, a CoMoO_4 esetében igaz [145]. XPS eredményeink [143] alapján éppen a CoMoO_4 felületi rétegeiben csökken legnagyobb mértékben a molibdén mennyisége (31 %-kal) a tiofén HDS reakció végére. Ebből arra következtetünk, hogy a rövid élettartamú legaktívabb kobalt-oxitiomolibdenátok elbomlása után az MoS_2 a katalitikus aktivitás alapvető hordozója.

CoMo tartalmú katalizátorok esetén az Mo(VI) redukciója részben már a hidrogénezés során bekövetkezik. A tiofénből beépülő kénatomok viszont az anionvakanciák számát a redukció vakanciaszámot növelő hatásánál nagyobb mértékben csökkenthetik. Ekkor jönnek létre a kobalt-oxitiomolibdenátok. A kénhidrogén megjelenésével a reakciótermékek között az

O→S csere mechanizmus jelentősen felgyorsul, miközben a redukció folytatódik. A tömbi kobalt mobilissá válik, feldúsul a felületen és valószínűleg (legalább részben) szulfidálódik is, közben az aktivitáscsökkenés üteme stabilizálódik. A tiofénből képződő szén mennyisége nem különbözik jelentősen a különböző (Co)Mo katalizátorok között [142, 155], ezért a szénképződés (kokszolódás) valószínűleg nem játszik jelentős szerepet a dezaktiválódásban.

4.3. Ni-W(Mo)/Al₂O₃ és Ni-W/SiO₂-Al₂O₃ katalizátorok savassága

A katalizátorokat hagyományos módszerrel γ -Al₂O₃ vagy amorf SiO₂-Al₂O₃ (a továbbiakban ASA) katalizátor hordozók (NH₄)₆W₁₂O₃₉ [vagy (NH₄)₆Mo₇O₂₄] és Ni(NO₃)₂ oldatokkal történő impregnálásával, majd kalcinálással állítottuk elő. Az NiW/ASA és NiW/Al₂O₃ katalizátorok fémtartalma 1,6 m% Ni és 15,2 m% W, az NiMo/Al₂O₃ katalizátor fémtartalma pedig 1,6 m% Ni és 8 m% Mo volt. Az előállítás módjának további részletei, a katalizátorok fajlagos felülete és redukáltsági foka az eredeti közleményekben található [156, 157, 158].

A katalizátorok és a kiindulási hordozók savasságát egy átáramlásos infravörös cellában vizsgáltam piridin adszorpcióval 1 órás 623, 673, vagy 723 K-es *in situ* nitrogénes (nem redukzív, NON) előkezelés vagy előszulfidálás (SUL) után [156].

Nitrogénes kezelés után, de piridin adszorpció előtt az OH tartományban (3800-3400 cm⁻¹) csak az ASA hordozón volt azonosítható egy szilanol (SiOH) csoporthoz rendelt éles infravörös sáv (3742 cm⁻¹). Több más, széles sávot is kimutattam mindkét hordozón, ezeket felületi AlOH hidroxil csoportoknak és a felületen adszorbeálódott víznek tulajdonítottam [156]. Piridin adszorpcióval a két hordozó közül csak az ASA hordozón találtam jól definiálható Brønsted savas helyeket, több Lewis savas helyet azonosítottam az Al₂O₃, mint az ASA hordozón (4.2. táblázat). Ezen eredményeket nyilvánvalóan az magyarázza, hogy a piridin elsősorban a gyengén Brønsted savas szilanol csoportokon és az Al₂O₃ hordozón az ASA-nál nagyobb számban előforduló Lewis savas Al helyeken adszorbeálódik.

Az NiW/ASA katalizátorokon piridin adszorpció előtt mért IR spektrumok OH tartománya NON kezelés után nagyon hasonló a hordozón mért sávokhoz, de szulfidálás után sávokat nem tudtam kimutatni [156]. Az NiW/ASA katalizátorok piridin adszorpció után mért IR spektrumában a hordozón mért sávokhoz nagyon hasonlóan kevés Brønsted (1544 cm⁻¹) és sokkal több Lewis (1450 cm⁻¹) savas helyhez rendelhető sáv jelentkezik szulfidálás előtt, a szulfidálást követően viszont mind a kétféle sáv intenzitása jelentősen csökken (4.2. táblázat). A piridin adszorpciót követő hőmérsékletprogramozott deszorpció (TPD) során új sávok nem jelennek meg, a sávok pozíciója sem változik, csak intenzitásuk csökken (4.2. táblázat).

4.2. táblázat Szulfidálatlan (NON) és szulfidált (SUL) hordozók és katalizátorok piridin IR adszorpcióval 423 K-en és az azt követő TPD során 573 K-en mért Brönsted (Br) és Lewis (Le) savassága mol/kg-ban, valamint a Br/Le sávintenzitás arányok [156].

hordozó ill. katalizátor	piridinnel telítve 423 K-en			piridin TPD után 573 K-en		
	Brönsted	Lewis	Br/Le	Brönsted	Lewis	Br/Le
ASA	0,04	0,26	0,16	0,03	0,12	0,20
Al ₂ O ₃	0,01	0,33	0,04	0,01	0,14	0,11
NiW/ASA NON	0,06	0,26	0,21	0,04	0,17	0,23
NiW/ASA SUL	0,03	0,10	0,42	0,03	0,06	0,46
NiW/Al ₂ O ₃ NON	0,02	0,30	0,08	0,02	0,17	0,12
NiW/Al ₂ O ₃ SUL	0,01	0,09	0,15	0,01	0,05	0,18
NiMo/Al ₂ O ₃ NON	0,02	0,32	0,06	0,01	0,17	0,05
NiMo/Al ₂ O ₃ SUL	0,01	0,27	0,03	0,01	0,15	0,05

Az NiW/Al₂O₃ katalizátorok piridin adszorpció előtt mért infravörös spektrumának OH tartományában a fenti körülmények között csak egy nagyon széles, nem felbontható sáv jelentkezik, amely a szulfidálást követően eltűnik [156]. A piridin adszorpció sávok hasonló az NiW/ASA katalizátor megfelelő sávjaihoz, de a Brönsted savas helyekhez rendelt sáv (1544 cm⁻¹) nagyon kis intenzitású, a szulfidálást követően pedig talán még jobban lecsökken a sávok intenzitása, mint az NiW/ASA esetében (4.2. táblázat).

Az NiMo/Al₂O₃ katalizátoron piridin adszorpció előtt mért OH sávok ugyanúgy viselkednek, mint az NiW/Al₂O₃ megfelelő sávjai, szulfidálás előtt a piridin sávok is hasonló, de szulfidálás után a Lewis savas helyekhez rendelt sávok alig változnak [156].

A savasság mérés kvantitatív eredményei (4.2. táblázat) azt mutatják, hogy mindhárom katalizátor Brönsted savassága szulfidálás előtt valamivel nagyobb a megfelelő hordozó savasságánál. Ezt azzal magyarázzuk, hogy kalcinálás során a katalizátorok felületén képződő új, gyengén Brönsted savas centrumok (W(Mo)OH, NiOH) okozzák a savasság enyhe növekedését. Az irodalomban is azt találták, hogy MoO₃ hatására új Brönsted savas helyek jönnek létre ASA hordozók felületén [159]. A hordozók és a megfelelő katalizátorok hasonló Lewis savassága szulfidálás előtt meglepő a zeolitoknál tapasztalt nagy eltéréshez (5.2.1. fejezet) képest. Ez csak azzal magyarázható, ha feltételezzük, hogy az ASA és Al₂O₃ hordozós katalizátorok felületén egyrészt nagyon kevés Lewis savas Ni²⁺ ion van, másrészt szinterelődés ill. aluminát-szerű spinell fázisok képződése miatt a nikkal nagy része nincs a

felületen. Valyon és mtsai [160] szerint MoO_3/ASA és $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátorok Brönsted savassága nagyobb, Lewis savassága kisebb, a savasságok összege pedig valamivel kisebb, mint a megfelelő hordozóé.

Szulfidálás során mindkétféle savasság nagymértékben csökken, kivéve az $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátor viszonylag kisebb mértékben csökkenő Lewis savasságát (4.2. táblázat). A Brönsted savasság eltűnését az magyarázhatja, hogy az előző bekezdésben feltételezett gyengén Brönsted savas centrumok a szulfidálás hatására eltűnnek és a zeolitokkal ellentétben itt nincsenek olyan kationos helyek, amelyeket ekkor protonok foglalnának el. A Lewis savasság csökkenése a kénhidrogén adszorpciójával nehezen magyarázható, ugyanis ha feltételezzük, hogy az erősen Lewis savas Al^{3+} centrumokhoz kötődő H_2S megakadályozza a piridin adszorpcióját ezeken a helyeken, akkor felmerül a kérdés, hogy miért nem akadályozta meg a piridin adszorpcióját szulfidálás után a rácson kívüli Al_2O_3 -on a CoHY zeolitokban (5.3.1. fejezet). Ha mégis vannak Lewis savas Ni^{2+} ionok a felületen, akkor azok szulfidálódása részben megmagyarázhatja a Lewis savasság csökkenését [156].

4.4. Ni-W/SiO₂-Al₂O₃ katalizátorok jellemzése ²⁹Si NMR-rel

Szilárd anyagokban homogén és nagymértékben szimmetrikus környezetben lévő Si és Al helyek ²⁹Si és ²⁷Al szilárdtest NMR spektroszkópiai módszerrel jellemezhetők. Az ún. ¹H → ²⁹Si keresztpolarizációs (CP) technikával azoknak a szilícium atomoknak az NMR jele szelektíven erősíthető, amelyek közvetlen közelében protonok vannak; ilyenek pl. a szilanol [SiOH, Si(OH)₂] csoportok [161].

Az ASA hordozót, a nitrogénnel előkezelt (NON) és az előszulfidált (SUL) NiW/ASA katalizátort vizsgáltuk ezzel a módszerrel [162]. A ²⁹Si NMR spektrumok relatív sávintenzitás arányai jóval kevesebb Si(OH)₂ csoport jelenlétét mutatták ki a NON katalizátorban, mint az ASA hordozón. Ebből az irodalommal összhangban [163] arra a következtetésre jutottunk, hogy az Ni és W atomok kölcsönhatásba lépnek a hordozó Si(OH)₂ szilanol csoportjaival. A szulfidálás hatására - amelyet az irodalomban nem tanulmányoztak ezzel a módszerrel – viszont a folyamat részben visszafordult: a szulfidált katalizátor spektrumában az Si(OH)₂ csoportok relatív koncentrációja megnőtt a NON katalizátor spektrumához viszonyítva, de nem érte el az ASA hordozón mért arányt. Ezek a sávintenzitás változások azt jelzik, hogy az NiW képződmények felületi reakcióba lépnek az ASA hordozó szilanol csoportjaival a szulfidálatlan katalizátorban, de a szulfidálás következtében a szilanol csoportok részlegesen

regenerálódnak, a képződő WS_2 monoréteg lemezek összetöredeznek és WS_2 halmok alakulnak ki [162].

4.5. Ni-W(Mo)/ Al_2O_3 és Ni-W/ SiO_2 - Al_2O_3 katalizátorok tiofén HDS aktivitása

Impulzus- és áramlásos rendszerben mértük a 3 katalizátor tiofén HDS aktivitását és a képződő C_4 termékek szelektivitását, amelyek jelentősen különböztek egymástól (4.3. táblázat). (A kísérleti körülmények az eredeti közleményben találhatók meg [156].) A különbséget egyértelműen a kétféle rendszerben vizsgált katalizátorok eltérő szulfidáltsági foka okozza: az impulzus rendszerben a minták az állandó hidrogénáramban a kénhidrogén (tiofén) impulzusok között folyamatosan visszaredukálódnak, az áramlásos rendszerben viszont állandóan érintkeznek kén tartalmú ágenssel, ezért szulfidáltsági fokuk jóval nagyobb, amit partnereink TPS [158] és XPS [164] eredményei is megerősítenek.

Az impulzus rendszerben az $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátorok jóval aktívabbnak bizonyultak az NiW tartalmú mintáknál nyilván az előbbieket viszonylag nagyobb szulfidáltsági foka miatt (4.3. táblázat). Az aktivitás szempontjából a szulfidáltság fokának fontosságát bizonyítja Koltai és mtsai [165] közleménye, amely szerint egy erősebben szulfidált állapotban az NiW tartalmú katalizátorok aktívabbnak voltak az $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mintánál ugyanabban az impulzus reaktorban. A kénkicserélődési mérések elméleti analízise alapján Massoth és mtsai [166] arra a következtetésre jutottak, hogy legjobban a kicserélhető kénatomok mennyisége korrelál a tiofén HDS aktivitással ezeken a katalizátorokon.

Az áramlásos rendszerben mért aktivitáskülönbségek inkább a szulfidálási hőmérséklet, mint a katalizátor minősége miatt mutatkoztak: legaktívabbnak a 673 K-en szulfidált, legkevésbé aktívabbnak a 623 K-en szulfidált minták bizonyultak az áramlásos rendszerben összetételüktől függetlenül (4.3. táblázat).

A termékszelektivitások közül különösen az izobután szelektivitásban (és ennek következtében az n-bután szelektivitásban is) mutatkozott nagymértékű különbség az impulzus- és az áramlásos rendszer között (4.3. táblázat). Az izobután képződés szelektivitása jóval nagyobb, az n-bután szelektivitás pedig ennek következtében jóval kisebbnek bizonyult az impulzus-, mint az áramlásos rendszerben. Mivel az izomerizálódás közismerten savas helyeken megy végbe, ez azt bizonyítja, hogy a reakciótermékek a savas helyekhez nem fértek hozzá az áramlásos rendszerben az azokon adszorbeálódó kénhidrogén miatt, ezért nem voltak képesek izomerizálódni. Ezzel szemben impulzus rendszerben a savas helyek egy részét az állandó hidrogénáram képes felszabadítani és ezeken a helyeken végbemehet az izomerizáció.

4.3. táblázat Impulzus (PS) és átáramlásos (FS) rendszerben 673 K-en mért tiofén konverziók (konv.), izobután (i-Bu) és n-bután (n-Bu) szelektivitások különböző hőmérsékletű (623 vagy 673 vagy 723 K) előszulfidálást követően %-ban megadva [156].

Katalizátor	NiW / ASA			NiW/Al ₂ O ₃			NiMo/Al ₂ O ₃		
szul. hőm.	623 K	673 K	723 K	623 K	673 K	723 K	623 K	673 K	723 K
PS konv.	3,9	3,8	2,1	5,0	3,6	2,6	17,2	21,2	21,8
FS konv.	55,1	61,4	58,8	45,4	58,7	53,1	53,2	60,3	56,8
PS i-Bu	7,8			5,7			0,4		
FS i-Bu	0,8			0,1			0,1		
PS n-Bu	1,6			1,7			11,0		
FS n-Bu	11,8			10,8			10,8		

Összefoglalásul megállapítható, hogy az Ni-W(Mo)/Al₂O₃ és Ni-W/ASA katalizátorokon mért savasság, felületi reakció, és tiofén HDS aktivitás eredményeket viszonylag egyszerűen lehetett értelmezni általános elvek, úgymint a katalizátorok szulfidáltságának mértéke, a katalizátor felületén nikkel jelenléte, ill. hiánya, a savas helyeken kénhidrogén adszorpciója, stb. alapján. A zeolitokhoz (5.2.1. és 5.3.1. fejezetek) képest a katalizátorok felületén feltehetően jóval kevesebb Lewis savas Ni²⁺ ion van jelen. Ez többé-kevésbé megmagyarázza a savasság mérések eredményeit. Az átáramlásos rendszerben nagymértékben szulfidálódnak a katalizátorok, a hordozó szilanol csoportjai részlegesen regenerálódnak és a katalizátorok felületén lévő kevés Brönsted savas helyen kénhidrogén adszorbeálódhat. Nagyobb szulfidáltságuk miatt nagyobb tiofén HDS aktivitást mutatnak az átáramlásos-, mint az impulzus rendszerben, izomerizáló szelektivitásuk pedig a Brönsted savas helyek H₂S (ill. tiofén) molekulákkal történő befedettsége miatt kicsi az átáramlásos rendszerben. Az impulzus rendszerben alig szulfidálódnak az NiW katalizátorok (az NiMo/Al₂O₃ valamivel jobban), a savas helyek többnyire szabadok maradnak. Ezért az NiMo/Al₂O₃ katalizátor bizonyult katalitikusan a legaktívabbnak. Az NiW/ASA katalizátornak volt a legnagyobb az izomerizáló szelektivitása az impulzus rendszerben a legtöbb savas hely miatt.

5. EGYFÉMES ZEOLIT HORDOZÓS NIKKEL- (KOBALT-) SZULFIDOK

A téma tárgyalása előtt felhívom a figyelmet egy, az irodalomban elterjedt (talán helytelen, vagy félreérthető) terminológiára. A szulfidálatlan zeolitok esetében a nem-szulfidált zeolitokat sokszor az oxidforma kifejezéssel illetjük a szulfidált formától történő könnyebb megkülönböztetés végett. Az eredményeket a dolgozat koncepciójának megfelelően a tágabb értelemben vett aktiválási lépések sorrendjének megfelelően (oxidforma, szulfidforma, katalitikus aktivitás) tárgyalom.

5.1. A zeolitok összetétele és szerkezetük jellemzésének kísérleti részletei

Ebben a fejezetben ismertetem a vizsgált zeolitok előállítását és összetételét, a mikrogravimetriás és FTIR mérések körülményeit, valamint a xenon adszorpció és ^{129}Xe NMR mérések kísérleti körülményeit, különös tekintettel arra, hogy a készülékkel elsőként került sor szulfidált zeolitok vizsgálatára ^{129}Xe NMR módszerrel.

NaY (Si/Al=2,43) zeolitokat NiCl_2 oldatokkal kevertetem szobahőmérsékleten 24 órán át folyadékfázisú részleges ioncsere céljából [167, 168]. Az oldat leszűrése és a zeolit mosása után az ioncserélt zeolitokat 380 K hőmérsékleten szárítottam. Egy másik NaY (Si/Al=2,62) zeolitot NiCl_2 oldatokkal impregnáltam [167, 168]. Szárítás után levegőn 673 K-en 2 órán át kalcináltam az impregnálással előállított zeolitokat. A mintákat összeprézeltem, aprítottam és szitáltam. A 125 – 425 μm -es frakciót használtam xenon adszorpció, ^{129}Xe NMR és tiofén HDS katalitikus aktivitás mérésekre. Az így előállított zeolitok jelölését, nikkel- és víz- tartalmát, valamint az ioncserével előállítottak esetében az ioncsere mértékét az 5.1. táblázat tartalmazza.

Egy másik sorozatban HZSM5 (Si/Al=27,5) és HMOR (Si/Al=10) zeolitok ioncseréje NiCl_2 vagy CoCl_2 oldatokkal történt [169]. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ oldatokkal impregnált NH_4Y zeolitok kalcinálásával 2, 4, 6 és 8 m% tartalmú CoHY zeolitokat készítettünk [170]. Néhány más, kobalt- vagy nikkel tartalmú savas zeolitot is előállítottunk szilárdfázisú ioncserével vagy impregnálással, de e minták esetében csak a tiofén HDS aktivitását mértük meg a többi zeolit mintával történő összehasonlítás végett. A savas zeolitok jelölését, előállításuk módját, fémtartalmát és az ioncsere mértékét az 5.2. táblázat tünteti fel.

Az NiNaY , $\text{Ni}(\text{Co})\text{ZSM5}$ és $\text{Ni}(\text{Co})\text{MOR}$ zeolit mintákat 4 órán át 773 K-en (Y) vagy 1 órán át 873 K-en (MFI, MOR) vákuumban történő aktiválás után szobahőmérsékletre hűtöttem, majd 10^{-3} , 10^{-2} , 10^{-1} végül 1 mbar dinamikus egyensúlyi nyomáson tiofén adszorpciók kísérleteket végeztem. Ezután 1 órás leszívást követően a mintákat 10 K/perc sebességgel 873 K hőmérsékletre fűtöttem. Az aktiválás utáni kezelés minden lépése után

meghatároztam az adszorptívum mennyiségét mikromérleggel, felvettem a minták transzmissziós-abszorpciós infravörös spektrumát, és a hőmérsékletprogramozott deszorpció (TPD) során tömegspektrométerrel meghatároztam a gázfázis összetételét [169].

Az NiNaY és CoHY zeolitok savasságát a mintákon adszorbeálódott piridin infravörös abszorpciós sávjainak FTIR mérésével is jellemeztük. Az önfordó pasztillává préselt mintát egy *in situ* átáramlásos infravörös cellába helyeztük, majd 1 órán át 673 K hőmérsékleten nitrogénáramban történő aktiválást követően 373 K-en H₂S/H₂ elegyben szulfidáltuk vagy nitrogénben kezeltük [171]. A másik esetben a mintákat előzetes aktiválás nélkül szulfidáltuk

5.1. táblázat Az oxidformájú (Ni)NaY zeolit minták jelölése (az Ni jelet követő szám a nikkeltartalom %-ban, ha ezt / jel követi, akkor impregnálással készült), az Na⁺ csere mértéke Ni²⁺-ra, nikkeltartalma (lassú ill. gyors felfűtést követően, magyarázat később).

zeolit jelölése	NaY	Ni2NaY	Ni4NaY	Ni6NaY	Ni8NaY	Ni2/NaY	Ni4/NaY	Ni6/NaY
Ni tartalom (m%)	0	1,9	3,7	5,7	7,6	2,0	3,8	5,5
Na ⁺ csere (mól%)	0	15	29	45	60	-	-	-
víz (lassú) (m%)	25	27	28	-	35		31	
víz (gyors) (m%)	25,0	25,4	25,5	25,8	26,2	22,7	22,1	21,5

5.2. táblázat A savas hordozóból előállított zeolitok jelölése, a kiindulási zeolit, a minta előállításának módja (impregnálás (IM), folyadék- (FE), vagy szilárd- (SE) fázisú ioncsere) fémtartalma (Ni vagy Co m%-ban) és a 2H⁺ → Co²⁺ (Ni²⁺) ioncsere mértéke mól%-ban.

zeolit jelölése	kiindulási zeolit	előállítás módja	fém-tartalom (%)	ioncsere (%)
NiZSM5	HZSM5	FE	0,26	16
CoZSM5	HZSM5	FE	0,33	20
NiMOR	HMOR	FE	0,73	17
CoMOR	HMOR	FE	1,5	36
Co2HY, Co4HY, Co6HY, Co8HY	HY	IM	2, 4, 6, 8	
Co3Y SE, Co8Y SE, Co12Y SE	HY	SE	3, 8, 12	
Co1Z SE, Co2Z SE, Co4Z IM	HZSM5	SE ill. IM	1, 2, 4	
Ni0,4Z SE, Ni1Z SE	HZSM5	SE	0,4, 1	

vagy aktiváltuk 673 K hőmérsékleten [170]. A 423 K hőmérsékletű nitrogénáramban lévő mintákra piridint injektáltunk, majd 15 percen belül a mintákat 773 K-re fűtöttük. A piridin injektálás előtt, alatt és az ezt követő TPD alatt felvettük a minták transzmissziós-abszorpciós FTIR spektrumait. A Brönsted és Lewis savas helyek koncentrációját a mintákon adszorbeálódott piridin infravörös abszorpciós sávjainak intenzitásából számoltuk Emeis [172] moláris extinkciós koefficienseit használva, az eredmények mégsem tekinthetők szigorúan kvantitatívnak, mert a cella konstrukciója miatt nem szívathattuk le vákuumban a mintákat a piridin adszorpció előtt és után.

A xenon NMR mérésekhez egy xenon adszorpció berendezést építettem. A lehetőleg minimális holtterefogatú készüléket egy 300 K körül termosztálható fadobozban helyeztem el. Az egész berendezés teljesen zsírmentes volt. Az NMR csőbe helyezett mintát előkezelés (vízmentesítés) céljából megfelelő hőmérsékletre fűtöttem vákuumban (10^{-4} bar nyomás alatt). A rendszer holtterefogatát hélium gáz adszorpciójával határoztam meg. Xenont adszorbeáltattam ezeken a mintákon 273 K, 296 K és 303 K hőmérsékleten a xenon adszorpció izotermák és az izosztérikus adszorpció hő meghatározásához, valamint a ^{129}Xe NMR mérésekhez. Az adszorbeált xenon mennyiségét volumetrikusan és gravimetrikusan is meghatároztam. Később a készüléket továbbfejlesztettem: az előző fém-üveg rendszert tiszta üveg rendszerré építettem át. Az új berendezésben az NMR mérésekre kész lezárt csöveket vákuum alatt tároltam, így elkerültem a minták esetleges elszennyezését levegővel és vízzel.

Kétfajta előkezelést alkalmaztam az oxidformájú (OXI) zeolitokon a xenon gáz adszorpciója előtt. A „lassú felfűtés” során képződő kevésbé hidratált, „csupasz” Ni^{2+} ionok erősebb kölcsönhatásba lépnek a Xe atomokkal, a „nedves” minták „gyors” felfűtési sebessége pedig megegyezik a katalitikus reakció előtt alkalmazott felfűtési sebességgel. Az első sorozatban („lassú felfűtés”) 0,8 – 1,5 g (Ni)NaY (ioncserélt) vagy Ni/NaY (impregnált, lásd 5.1. táblázat) mintát helyeztem az NMR csövekbe. A mintákat az éjszaka során 390 K hőmérsékleten levegőn szárítottam, majd leszívattam és nagyon lassan (473 K-ig 0,2 K/perc, majd 0,5 K/perc fűtési sebességgel) 673 K-re fűtöttem és ott tartottam 2 óra hosszat. Szobahőmérsékletre hűtés után (nyomás 10^{-4} mbar alatt) a vízvesztiséget gravimetriásan mértem (5.1. táblázat). A második sorozatban („gyors felfűtés”) a 0,8 – 1,5 g tömegű zeolit mintákat a katalizátorok szokásos módján aktiváltam egy átáramlásos reaktorban: 1 óra alatt 673 K-re fűtöttem és ott tartottam 2 órán át vagy hélium áramban (OXI) vagy 10 % H_2S tartalmú hidrogén áramban (SUL). Az OXI minták vízvesztisége az NaY-t kivéve kisebb volt, mint a lassú felfűtés során (5.1. táblázat), ezért a különböző mértékben hidratált Ni^{2+} ionok jól megkülönböztethetők Xe NMR-rel. A levegő- és víz-szennyeződés elkerülése

céljából az aktiválás után lezárt reaktor csövekből a recirkulációs légmentes kamrában töltöttem át az NMR csövekbe az aktivált zeolitokat, majd szobahőmérsékleten 10^{-4} mbar nyomásra szívattam és az adszorpciós készülékben tároltam.

A mintákon adszorbeálódott xenon sűrűségét vagy mól Xe / kg vízmentes zeolit (n/m) vagy Xe atomok száma / nagyüreg egységeiben adom meg (1 mól/kg Xe megfelel 1,6 Xe/nagyüreg egységnek). A xenon izoszterikus adszorpció hőjét a 273 K, 296 K és 303 K-en $n/m = 0,2 - 1,4$ mól/kg Xe sűrűségen (0,2 mól/kg-onként) felvett adszorpciós izotermákból számoltam a Clausius-Clapeyron egyenlet alapján a $\log p$ vs. $1000/T$ görbék meredekségéből. Az adszorbeált xenon ^{129}Xe NMR spektrumait 303 K-en egy Bruker CXP 300-as Fourier transzformációs készülékkel vettem föl 83 MHz-en impulzusgerjesztéssel (0,5 mp pulzus késéssel). A felvételek száma 100 és 100.000 között változott. További kísérleti részletek az eredeti közleményeinkben találhatók [167, 168].

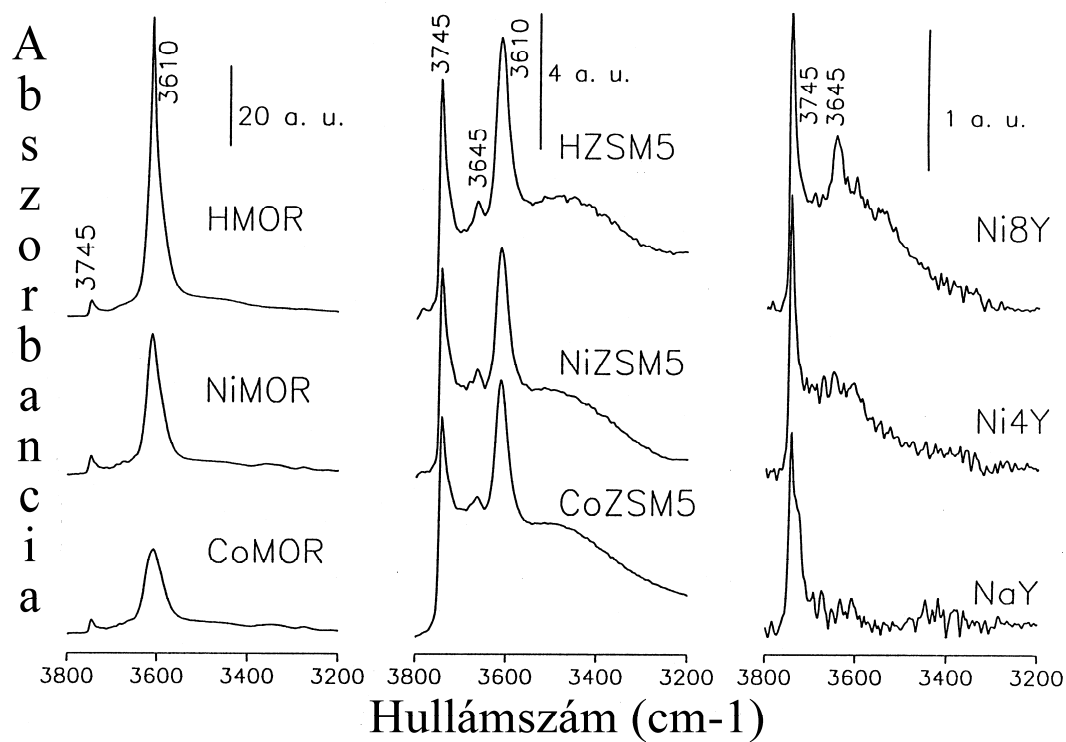
5.2. Nem szulfidált (oxidformájú) zeolitok vizsgálata

A különböző módszerekkel előállított nikkel- vagy kobalt tartalmú zeolitok savasságát FTIR spektroszkópiával és piridin adszorpcióval vizsgáltuk. Tiofén adszorpciós kapacitásukat gravimetriásan, a felületükön szobahőmérsékleten adszorbeálódott tiofént, majd hőmérsékletprogramozott deszorpció (TPD) során a tiofén esetleges felületi reakcióját FTIR spektroszkópiával jellemeztük. A TPD során a gázelegy összetételét tömegspektrometriásan elemeztük. A nikkel tartalmú faujazitokban a nikkel ionok hidratáltságát és elhelyezkedését ^{129}Xe NMR-rel vizsgáltuk szulfidálás előtt.

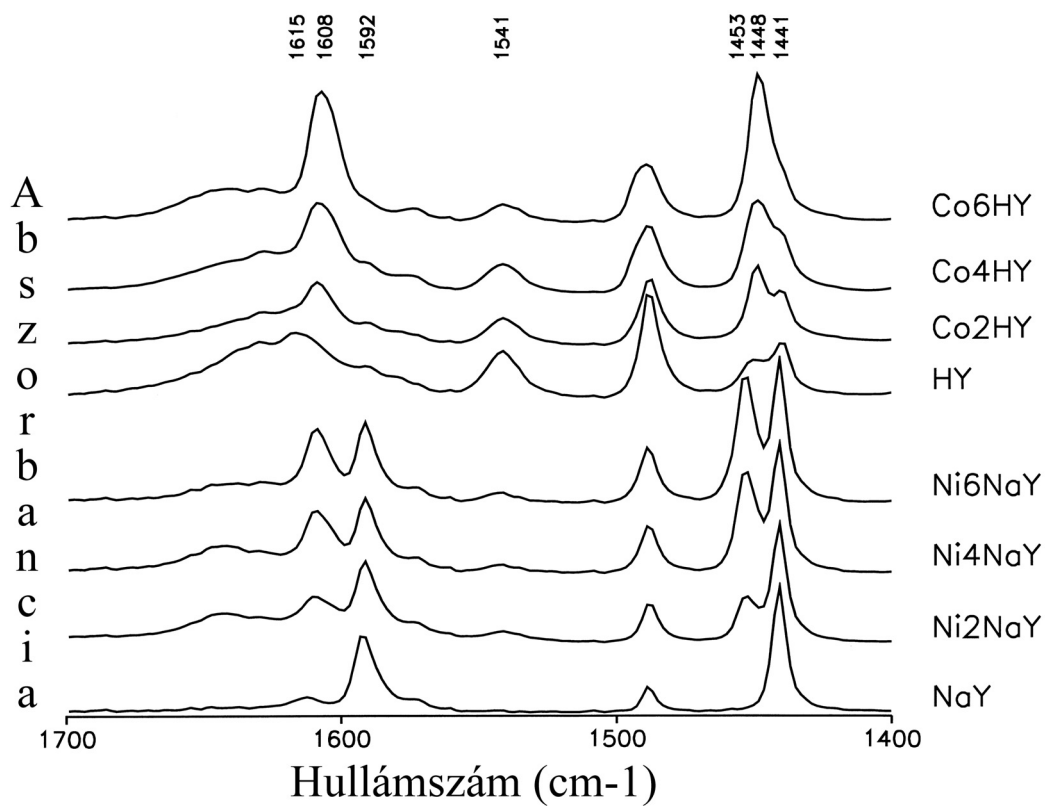
5.2.1. FAU (Y), MFI (ZSM-5) és MOR zeolitok savassága

Nikkellel vagy kobalttal részlegesen ioncserélt vagy impregnált zeolitok savasságát azért tanulmányoztuk, mert a savasság szerepének tisztázása a tiofén HDS aktivitás szempontjából kiemelkedően fontosnak bizonyult [173].

A vákuumban aktivált NiNaY (5.1. táblázat), Ni(Co)ZSM5 és Ni(Co)MOR (5.2. táblázat) zeolitok infravörös spektrumában (5.1. ábra) a következő hidroxil sávokat találtuk a $3800-3200\text{ cm}^{-1}$ hullámszám tartományban [169]: nem savas SiOH nyújtási rezgéshez rendelt sáv 3745 cm^{-1} -nél mindegyik zeolitban, erős Brönsted savas SiOHAl helyhez rendelt nyújtási frekvencia 3610 cm^{-1} -nél a savas (MOR és MFI) zeolitokban [174]. Nikkelhez (kobalthoz) kétféle sávot rendeltünk: az aktív fém túlnyomó része egy széles sávban volt jelen $3750-3500\text{ cm}^{-1}$ között egy nem jól definiált, valószínűleg hidratált Ni^{2+} (Co^{2+}) formájában, a legnagyobb nikkel tartalmú Ni8Y (Ni8NaY az 5.1. táblázatban) spektrumában pedig egyértelműen



5.1. ábra Vákuumban aktivált MOR, ZSM5 és (Ni)NaY zeolitok infravörös spektrumában az OH tartomány ($3800\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$) sávjai [169].



5.2. ábra Nem szulfidált zeolitok piridin IR abszorpciós sávjai piridines telítés majd nitrogén öblítés után 423 K-en [171].

megjelent egy keskeny sáv 3645 cm^{-1} -nél, amelyet $(\text{NiOH})^+$ ionhoz rendeltünk [175]. Az SiOHAl sáv intenzitásából számolt ioncsere mértéke a savas zeolitok esetén jó egyezést mutatott az EM/EDAX-szal meghatározott összetétellel, ami az infravörös mérések megbízhatóságát igazolja.

Az NiNaY (5.1. táblázat) és CoHY (5.2. táblázat) zeolitok infravörös spektrumának OH régiójában ($3800\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$) az előző mintáknál kevésbé érélyes körülmények között (nitrogénben, nem vákuumban) végzett aktiválás miatt mindkét (NiNaY és CoHY) sorozatban megjelennek az erősen savas SiOHAl helyekhez rendelt sávok, de csak a (Co)HY zeolitok spektrumában nagy intenzitású a nem savas SiOH sáv, ami e minták részleges dezaluminálódására utal [171].

Az NiNaY, CoHY, Co4Z IM zeolitok (5.1. és 5.2. táblázat) savasságát piridin adszorpcióval is jellemeztük [170, 171]. Az NiNaY zeolitok IR spektrumában kétféle, a CoHY zeolitok spektrumában háromféle Lewis savas helyet, mindkét sorozatban egyféle Brönsted savas helyet azonosítottunk (5.2. ábra, 5.3. táblázat). Az 1541 cm^{-1} hullámszámnál megjelenő Brönsted savas helyekhez rendelt sáv intenzitása az NiNaY zeolitokban nagyon kicsi, mivel az előző bekezdésben leírtakkal összhangban ezekben a spektrumokban csak akkor vannak SiOHAl csoportok, ha aktiválásuk nitrogénben történt. A CoHY zeolitok spektrumában viszont a SiOHAl sáv határozottan megjelenik és intenzitása nagyobb kobalt tartalomnál csökken. A savas helyeknek a piridin adszorpciós sávintenzitásokból számolt koncentrációja alapján az NiNaY zeolitokban a nikkel tartalommal kissé növekedő enyhe Brönsted savasságot mutattunk ki (5.3. táblázat). Ez a sáv az OH tartományban (5.1. ábra) kimutatott hidratált Ni^{2+} , esetleg a HDS reakciókörülmények között nem vákuumban végzett aktiválás miatt megjelenő kevés SiOHAl csoportnak tulajdonítható. A HY zeolit nagy ($1,54\text{ mol/kg}$) Brönsted savassága (5.3. táblázat) a kobalt tartalmú zeolitokban (a Co2HY minta kivételével) közel egységesnek mondható mértékben csökken, ami az impregnálást követő kalcinálás során képződő kobalt-oxid fázis nagy diszperzitását mutatja. (A diszperz kobalt-oxid befedi a HY hordozó Brönsted savas helyeit.)

A $1441\text{--}1453\text{ cm}^{-1}$ (és $1592\text{--}1615\text{ cm}^{-1}$) hullámszámoknál megjelenő sávok a Lewis savas helyeken koordinatíven adszorbeálódott piridinhez rendelhetők (5.2. ábra). Az NaY spektrumában egy szinglett sáv jelentkezik 1441 cm^{-1} -nél, a NiNaY zeolitok spektrumában egy újabb sáv jelenik meg 1453 cm^{-1} -nél, amelynek intenzitása a nikkel tartalom növekedésével együtt nő (5.3. táblázat). A (Co)HY zeolitok spektrumában mindig dublett sáv jelenik meg 1441 és 1448 cm^{-1} -nél, utóbbi intenzitása szintén nő a kobalt tartalom növekedésével (5.3. táblázat). A 1453 (és a megfelelő 1608 cm^{-1} -nél megjelenő sávot a

5.3. táblázat Piridin IR adszorpcióval 423 K-en mért Brönsted és Lewis savasságok és Brönsted/Lewis (Br/Le) savasság arányok, valamint a Lewis savasság felbontása gyengén savas helyekre, rácsonkívüli Al-hoz (exAl) és Ni (vagy Co) fémionhoz rendelt savasságra nem szulfidált (felső rész) és szulfidált (SUL) (Ni)NaY és (Co)HY zeolitokon [171].

minta	koncentráció (mól/kg)			Lewis sáv felbontása (mól/kg)		
	Brönsted	Lewis	Br/Le	gyenge	exAl	Ni (Co)
NaY	0,03	1,62	0,02	1,62	0	0
Ni2NaY	0,11	1,92	0,06	1,47	0	0,45
Ni4NaY	0,17	2,48	0,07	1,32	0	1,16
Ni6NaY	0,26	2,79	0,09	1,22	0	1,57
HY	1,54	1,35	1,14	0,72	0,63	0
Co2HY	1,61	2,33	0,69	0,88	0,63	0,82
Co4HY	1,24	2,88	0,43	1,00	0,63	1,25
Co6HY	0,67	3,66	0,18	1,05	0,63	1,98
Ni2NaY SUL	0,38	0,57	0,66	0,57	0	0
Ni4NaY SUL	0,83	0,45	1,82	0,43	0	0,02
Ni6NaY SUL	1,12	0,34	3,49	0,25	0	0,09
Co2HY SUL	1,39	0,73	1,90	0,25	0,31	0,17
Co4HY SUL	1,61	0,74	2,18	0,26	0,31	0,17
Co6HY SUL	1,69	0,75	2,25	0,28	0,31	0,16

nikkel ionhoz, mint Lewis savas helyhez kötődő piridinhez, az 1448 cm^{-1} -nél megjelenő sávot részben a kobalt ionhoz, részben pedig a rácson kívüli alumínium helyekhez rendeltük (mivel a HY zeolitokban dezaluminálódást mutattunk ki az SiOH sáv intenzitása alapján). Az 1441 cm^{-1} -nél jelentkező sávot gyengén Lewis savas helyekhez rendeltük, mivel 573 K -en ez a sáv teljesen eltűnik [171]. (Az 1441 cm^{-1} -nek megfelelő 1592 cm^{-1} -nél jelentkező sáv nátrium ionokhoz koordinált piridinhez rendelhető, ezért nem jelenik meg a (Co)HY spektrumokban.) A fémtartalmú zeolitokban a fémionhoz rendelhető Lewis savasság jelentősen nő a fémtartalommal (5.3. táblázat).

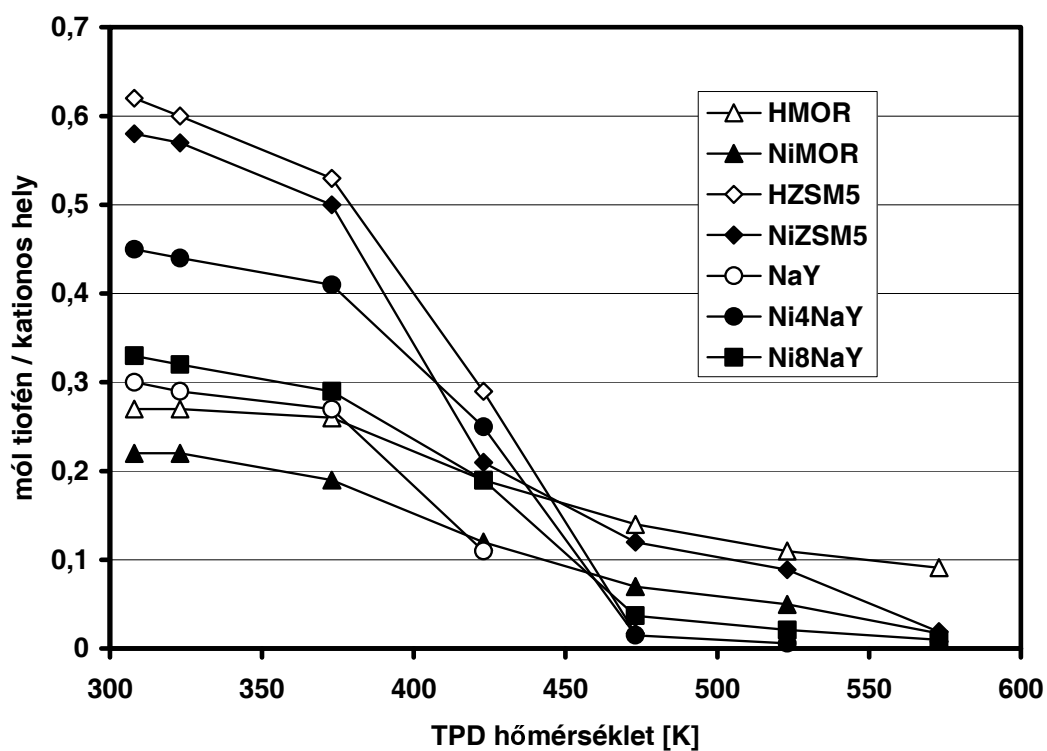
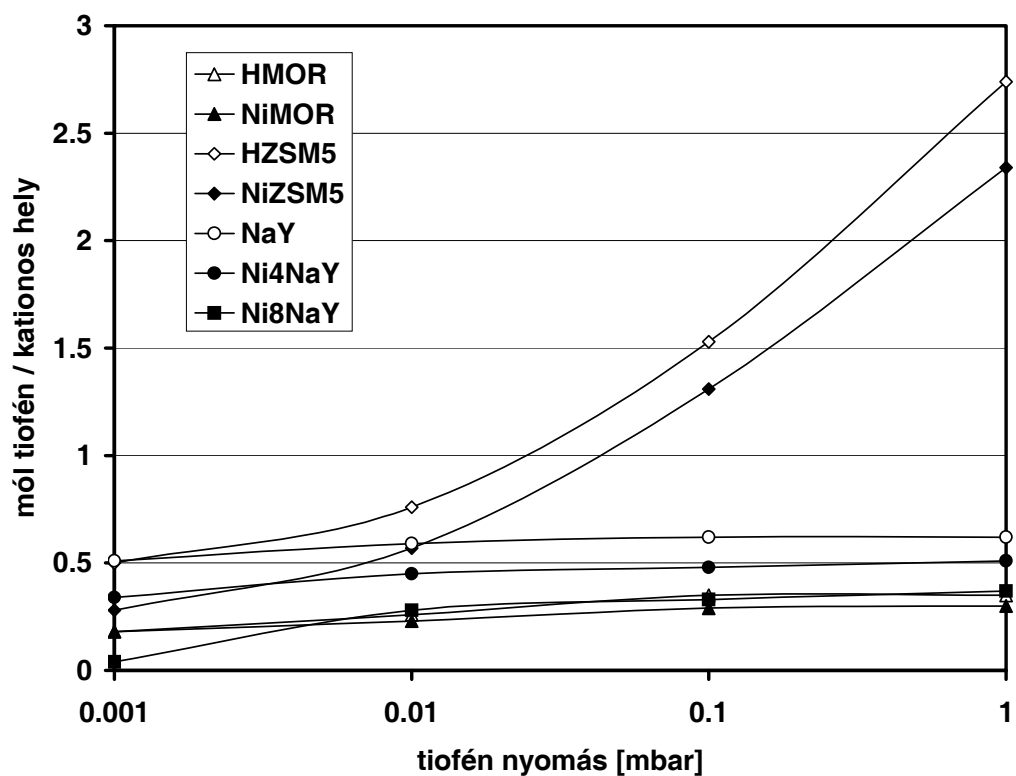
Összefoglalásul megállapítom, hogy az SiOHAl csoportok koncentrációja a MOR – ZSM5 – Y zeolit sorban csökken (az 5.1. ábra alapján). A várakozásnak megfelelően a nem szulfidált CoHY zeolitokban az SiOHAl csoportoknak tulajdonítható jelentős Brönsted savasságot és némi rácson kívüli alumínium-oxidot mutattunk ki. Az NiNaY zeolitokban

hidratált Ni^{2+} és $(\text{NiOH})^+$ ionokat azonosítottunk. Az NiNaY zeolitok gyenge Brönsted savassága elsősorban a tiofén HDS reakció körülményei által megkívánt kevésbé erőlyes (nem vákuumos, hanem csak nitrogénes) előkezelés során képződő kis mennyiségű SiOHAl csoportnak tulajdonítható. Az átmenetifém ionok diszperzitása Lewis savasságuk alapján a zeolit fémtartalmával arányosan növekszik.

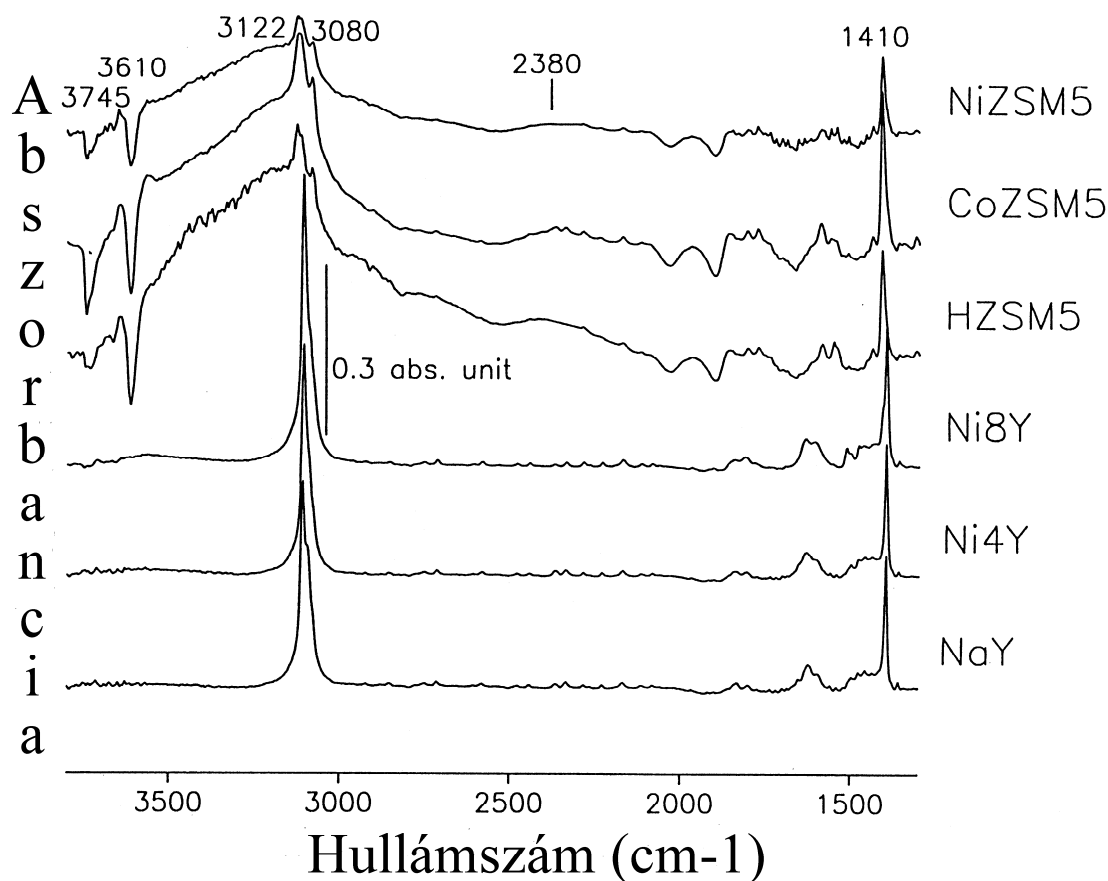
5.2.2. Tiofén adszorpciója FAU, MFI és MOR zeolitokon

A tiofén adszorpciójának tanulmányozása felvilágosítást adhat arra, hogy a zeolitok felületén a savasság vizsgálata során kimutatott felületi képződményekhez milyen erősen kötődik a HDS reaktáns molekulája. Munkám előzményeként Garcia és Lercher tiolok [176], kénhidrogén [177] és tiofén [178] adszorpcióját és felületi reakcióit vizsgálták termogravimetriával, FTIR spektroszkópiával, TPD-vel és tömegspektrometriával Na-, K- és HZSM5 zeolitokon. Az etántiol, n-butántiol és H_2S asszociatív módon (kivéve a butántiolt NaZSM5-ön) adszorbeálódott ezeken a zeolitokon, az alkálifém kationhoz mindíg koordinatívén kötődött a kénatomon keresztül. A tiofén reverzibilisen adszorbeálódott hidrogénhíd kötéssel a hidroxil csoportokon szobahőmérsékleten. Az erős Brönsted savas helyeken viszont gyűrűfelnyílást és oligomerizációt tapasztaltak némi idő eltelte után, ezek a széntartalmú depozitumok kokszt prekurzorok is lehetnek. Erős koordinatív kötés kialakulására következtettek az alkálifém (Na^+ és K^+) kationok és a felület síkjával párhuzamosan elhelyezkedő tiofén gyűrű között. A NaZSM5 és KZSM5 zeolitokról a tiofén teljes mértékben deszorbeálódott felületi reakció nélkül a TPD során.

Garcia és Lercher munkáját az 5.2.1. fejezetben savasság szempontjából vizsgált Ni(Co)MOR, Ni(Co)ZSM5 (5.2. táblázat) és NiNaY zeolitokon (5.1. táblázat) folytattam tiofén adszorpciójával az 5.1. fejezetben leírt kísérleti módszerekkel [169]. A tiofén molekulák adszorpció sztoichiometriáját szobahőmérsékleten mikrogravimetriával vizsgálva Garcia és Lercher [178] eredményeihez hasonlóan a ZSM5 zeolitokon már 10^{-2} - 10^{-1} mbar tiofén nyomáson elértem az 1 : 1 tiofén / kationos hely teljes felületi fedettséget, 1 mbar nyomáson pedig ez a fedettség több mint kétszörre nőtt (5.3. ábra). Ugyanakkor még 1 mbar tiofén egyensúlyi nyomáson is kevesebb, mint 1 molekula tiofén adszorbeálódott a többi zeolit 1 kationos helyére számítva (5.3. ábra). (Kationos helyek számán az Al helyek számát értem a zeolitban.) Mindhárom fajta nikkel tartalmú zeoliton kevesebb tiofén adszorbeálódott mint a kiindulási zeoliton minden vizsgált egyensúlyi nyomáson. Az ioncsere mértékét (5.2. táblázat) figyelembe véve a protonok számának csökkenésével arányosan (3 %-os pontosságon belül) csökken a savas (MOR és MFI) zeolitokon adszorbeálódott tiofén



5.3. ábra A zeolitokon adszorbeálódó (fent) és a TPD során deszorbeálódott (lent) tiofén mennyisége gravimetriával meghatározva 1 kationos helyre (Al^{3+} ionra) vonatkoztatva.



5.4. ábra Ni(Co)HZSM5 és NiNaY zeolitok 1 mbar tiofén egyensúlyi nyomáson adszorbeált tiofénnel és tiofén nélkül mért különbségi infravörös spektrumok [169].

mennyisége (5.3. ábra). Ez azt jelenti, hogy az Ni (Co) tartalmú savas zeolitokban a tiofén molekulája túlnyomórészt a protonokon (pontosabban az erősen Brönsted savas SiOHAl helyeken) adszorbeálódik. Az NiNaY zeolitokon adszorbeálódott tiofén mennyisége viszont kevésbé csökken, mint az Na⁺ ionok számának csökkenése az ioncsere miatt (5.1. táblázat), a növekmény pedig vagy a piridin adszorpcióval kimutatott Brönsted savas helyeken, vagy a Lewis savas Ni²⁺ ionokon adszorbeálódik.

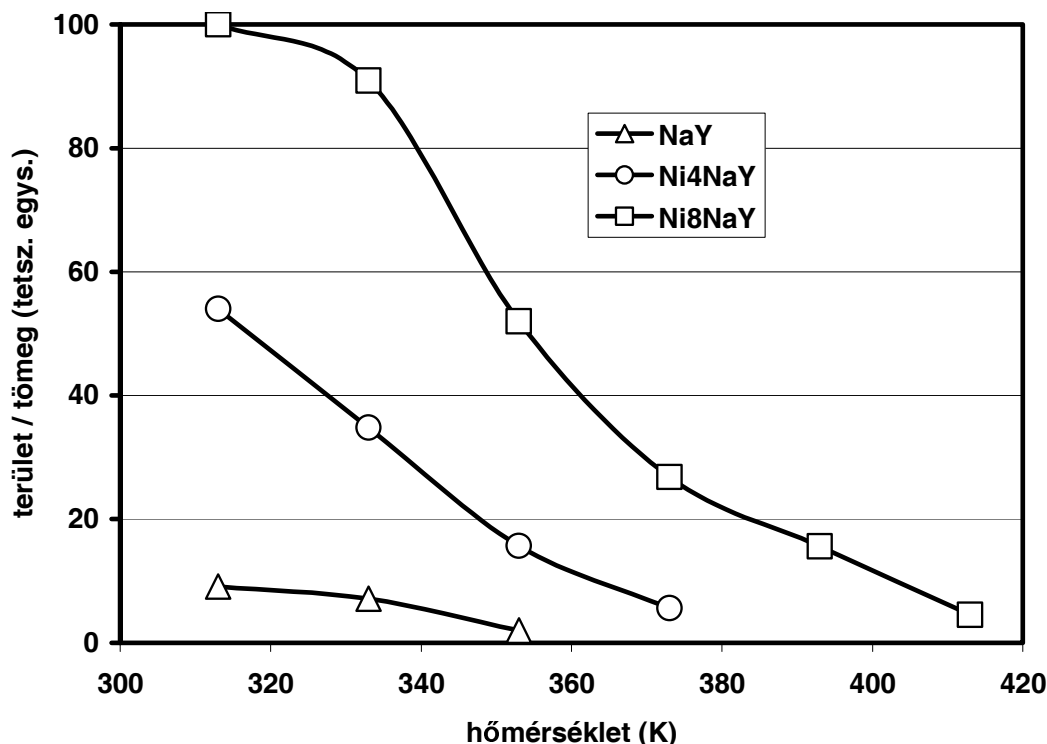
A tiofén adszorpcióját mikrogravimetrián kívül infravörös spektroszkópiával is vizsgáltam a fenti zeolitokon [169]. Mind a háromféle zeoliton megjelentek a tiofén molekulájának CH nyújtási (3122 és 3080 cm⁻¹) és gyűrű nyújtási (1410 cm⁻¹) sávjai (5.4. ábra). A ZSM5 és (az ábrán nem szereplő) MOR zeolitokon az SiOH (3745 cm⁻¹) és SiOHAl (3610 cm⁻¹) sávok negatív sávként jelentkeznek, ami ezeken a különbség spektrumokon azt jelenti, hogy sávintenzitásuk csökkent a kiindulási zeolithoz képest, vagyis ezeken a csoportokon adszorbeálódott a tiofén molekula. Ezt erősíti meg a 3200 cm⁻¹ körüli

hullámszámnál megjelenő több száz cm^{-1} széles SiOHAl csoportokhoz kötődő tiofén sávjának megjelenése is a SiOHAl sávval rendelkező zeolitok spektrumában. A 2380 cm^{-1} -nél megjelenő széles sáv SH csoportoknak tulajdonítható, ami az erősen Brönsted savas centrumokkal felületi reakcióba lépő tiofénre utal. A faujazitok spektrumában negatív sáv nem jelenik meg, ami azt jelenti, hogy sem a hidratált Ni^{2+} , sem az $(\text{NiOH})^+$ ionokon nem adszorbeálódik tiofén, hanem az Na^+ ionokon és a Lewis savas Ni^{2+} helyeken.

A hőmérsékletprogramozott deszorpció (TPD) során a savas zeolitok Ni (Co) tartalmú ioncserélt mintáiról kevesebb tiofén deszorbeálódott, mint a kiindulási még savasabb zeolitról, a faujazitokról viszont a TPD során kevesebb tiofén deszorbeálódott ez eredeti NaY mintáról, mint az ioncserélt zeolitokról (5.3. ábra). A magyarázat valószínűleg az, hogy 1 mbar nyomáson az 5.2.1. fejezetben kimutatott hidratált Ni^{2+} vagy $(\text{NiOH})^+$ ionokon, ill. ezek Co tartalmú megfelelőiken az 5.4. ábrán bemutatott infravörös spektrumokkal összhangban a tiofén molekula nem képes adszorbeálódni. A TPD-t megelőző evakuálás során viszont a nikkelt (kobalt) ionokhoz kötődő hidrátburok eltávozik, a „csupasz” Ni^{2+} ionok pedig már képesek tiofént adszorbeálni. Azért nagyobb a nikkelt tartalmú faujazitok adszorpció kapacitása mint az NaY-é, mert az Na^+ ionokhoz kötődik leggyengébben a tiofén.

A tiofén leszívását követő hőmérsékletprogramozott deszorpció (TPD) során irodalmi eredményekkel [178] összhangban én is kimutattam olyan új sávokat a savas (MOR és MFI) zeolitok infravörös spektrumában, amelyek felületi reakció termékeinek tulajdoníthatók, valamint pl. dibenzotiofén is megjelent a tömegspektrometriásan azonosított deszorbeálódott termékek között. A faujazitok infravörös spektrumában nem jelentek meg új sávok a TPD során, a deszorbeálódott termék pedig gyakorlatilag csak tiofén volt. Ugyanakkor az egységnyi tömegű faujazitra normált, az adszorbeálódott tiofén CH nyújtási frekvenciájához rendelhető 3110 cm^{-1} -es sáv intenzitása a TPD-t megelőzően jóval nagyobb volt a nikkelt tartalmazó zeolitokon, mint az NaY-on, és magasabb hőmérsékleten is tűnt el (5.5. ábra). Ez azt jelenti, hogy evakuált állapotban az NiNaY zeolitok több tiofént adszorbeálnak erősebben mint az NaY zeolit, tehát az adszorpció erősebb a Lewis savas Ni^{2+} ionon, mint az Na^+ ionon.

Összefoglalásul megállapítom, hogy az Ni(Co)MOR és Ni(Co)ZSM5 zeolitokon a tiofén kezdetben az erősen Brönsted savas helyekhez (az SiOHAl csoportokhoz), majd nagyobb tiofén nyomáson a ZSM5 zeolitok esetében a konkrétan nem azonosítható gyengén Lewis savas helyekhez kötődik, az NiNaY zeolitokon pedig a nem hidratált (Na^+) kationokon adszorbeálódik. A ZSM5 zeolitokon már 10^{-2} - 10^{-1} mbar tiofén nyomáson elértem a teljes (1:1) kationos hely fedettséget, a többi zeoliton ez még 1 mbar tiofén nyomáson sem



5.5. ábra A tiofén CH nyújtási rezgéséhez rendelt IR sáv (3110 cm^{-1}) intenzitása egységni tömegű (Ni)NaY zeolitra vonatkoztatva TPD során a hőmérséklet függvényében.

következik be. A tiofén molekula nem képes a hidratált nikkel- ill. $(\text{NiOH})^+$ ionokon ill. kobalt tartalmú megfelelőiken adszorbeálódni. Az evakuálást követő TPD során az SiOHAl csoportokhoz kötődő tiofén vagy annak egy része felületi reakció miatt csak részben deszorbeálódott, a faujazitokról viszont teljes mértékben eltávozott a tiofén. A tiofén tehát legerősebben, nagy kationos hely fedettséggel és részben irreverzibilisen az erősen Brönsted savas SiOHAl csoportokhoz kötődik, koordinatív kötéssel reverzibilisen kapcsolódik a hidratburok mentes Lewis savas Ni^{2+} ionokhoz, leggyengébben pedig az Na^+ ionokhoz kötődik.

5.2.3. Nem szulfidált (oxidformájú) NiNaY zeolitok vizsgálata ^{129}Xe NMR-rel

A xenon adszorpció és NMR mérésektől elsősorban azt vártuk, hogy információt kapjunk arról, hogy a faujazitokba ioncserével vagy impregnálással bevitt nikkel szulfidálás előtt és után a pórusokon belül, vagy a zeolit külső felületén helyezkedik-e el. Ezen felül a nikkel ionok hidratáltságának mértékére, valamint a nikkel tartalmú képződmények eloszlásának homogenitására is választ vártunk a xenon NMR-től. Ideális esetben még a faujazitok nagyüregek átmérője is kiszámítható a xenon NMR eredményekből.

A xenon adszorpciós izotermákból az izosztérikus adszorpciós hő, utóbbiból pedig a nagyüreg átmérője kiszámítható a 2.4. egyenlet alapján. A nem szulfidált faujazitok adszorpciós izotermái [167, 168] közel lineárisan növekednek a xenon nyomásának növekedésével. Az ioncserével előállított NiNaY zeolitok izotermái szinte egybeesnek. Az impregnálással előállított Ni/NaY zeolitok adszorpciós izotermái viszont markáns különbséget mutatnak a fémtartalom növekedésével: az NaY és Ni2/NaY minták izotermái közel egy egyenesre esnek, kisebb az adszorpciós kapacitása az Ni4/NaY zeolitnak, majd még kisebb az Ni6/NaY zeolitnak [167, 168].

Az (Ni)NaY zeolitokon a xenon három hőmérsékleten (273, 296 és 303 K) mért adszorpciós izotermáiból számított izosztérikus adszorpciós hőök aritmetikai közepét mutatom be az 5.4. táblázatban. A mérés hibáját is figyelembe véve tényleges különbségek nincsenek köztük. Az azonos izotermák és adszorpciós hőök az ioncserével előállított faujazitok esetében azt jelentik, hogy a nagyüreg üres térfogata nem különbözik jelentősen a minták között, mivel a hidratált Ni^{2+} ionok átmérője nem szükségképpen nagyobb a „csupasz” Na^+ ionoknál.

5.4. táblázat (Ni)NaY zeolitok izosztérikus adszorpciós hői (Q), ^{129}Xe NMR sávjainak $n/m = 0,5$ Xe sűrűségénél mért félértékszélességei (FWHH) és a mintákon $T = 303$ K-en adszorbeálódott xenon sűrűségének függvényében mért kémiai eltolódásokra ($\delta = f(N)$) az 2.3. egyenlet alapján illesztett görbék δ_{-1} , δ_0 és δ_1 paraméterei (az oxidformájú Ni6/NaY mintán δ_2 -t is figyelembe véve) oxidformájú (felső rész) és szulfidált (alsó rész) zeolitokon [167].

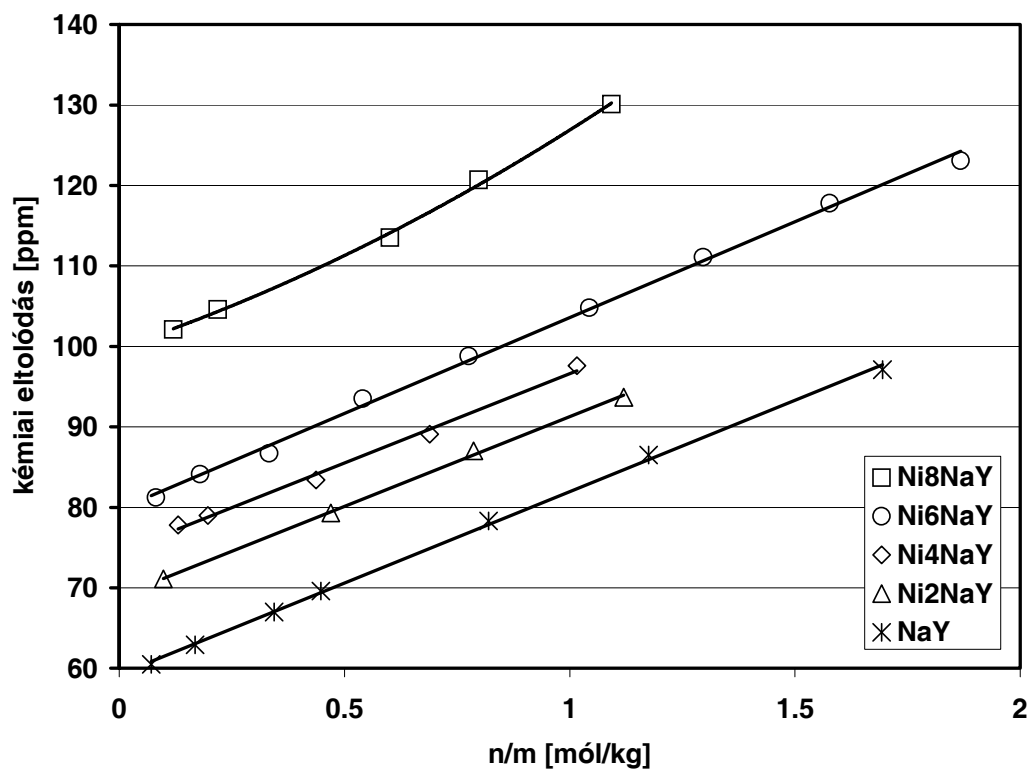
Minta	NaY	Ni2NaY	Ni4NaY	Ni6NaY	Ni8NaY	Ni2/NaY	Ni4/NaY	Ni6/NaY
Q_0 (kJ/mól)	21,1	-	-	21,3	-	22,6	22,5	22,3
FWHH (ppm)	2	4,5	8	13	23	7	17	32
δ_{-1} (ppm)	-	0,01	0,33	-0,12	0,61	0,14	0,22	0,16
δ_0 (ppm)	59,1	68,8	71,3	80,5	93,4	83,8	108,7	137,6
δ_1 (ppm)	22,9	22,9	25,2	23,3	33,1	19,2	15,8	-4,0
Q_s (kJ/mól)	20,9	20,1	21,4	23,0	23,2	19,8	21,6	21,8
FWHH (ppm)	2	1,5	3,5	4,5	6	3	3	4
δ_{-1} (ppm)	-	0,04	-0,03	0,05	0,21	-0,08	-0,09	0,12
δ_0 (ppm)	61,0	60,6	67,9	71,1	75,3	64,0	64,8	65,2
δ_1 (ppm)	22,3	23,5	24,4	26,4	31,3	20,9	22,8	28,1

A „gyors felfűtés” a katalitikus reakció előtt alkalmazott előkezelést modellezi. Mindegyik ilyen eljárással előkezelt „nedves” minta ^{129}Xe NMR spektrumában szinglett jel található, a csúcsok félértékszélessége (FWHH) növekszik a nikkel tartalommal (5.4. táblázat), különösen az impregnálással előállított zeolitok esetében. A széles NMR sáv és a növekvő fémtartalommal csökkenő xenon adszorpciós kapacitás, következésképpen a csökkenő üres térfogat azt jelentik, hogy a nagyüregek üres térfogata kevésbé homogén az impregnálással, mint az ioncserével előállított oxidformájú zeolitok esetében.

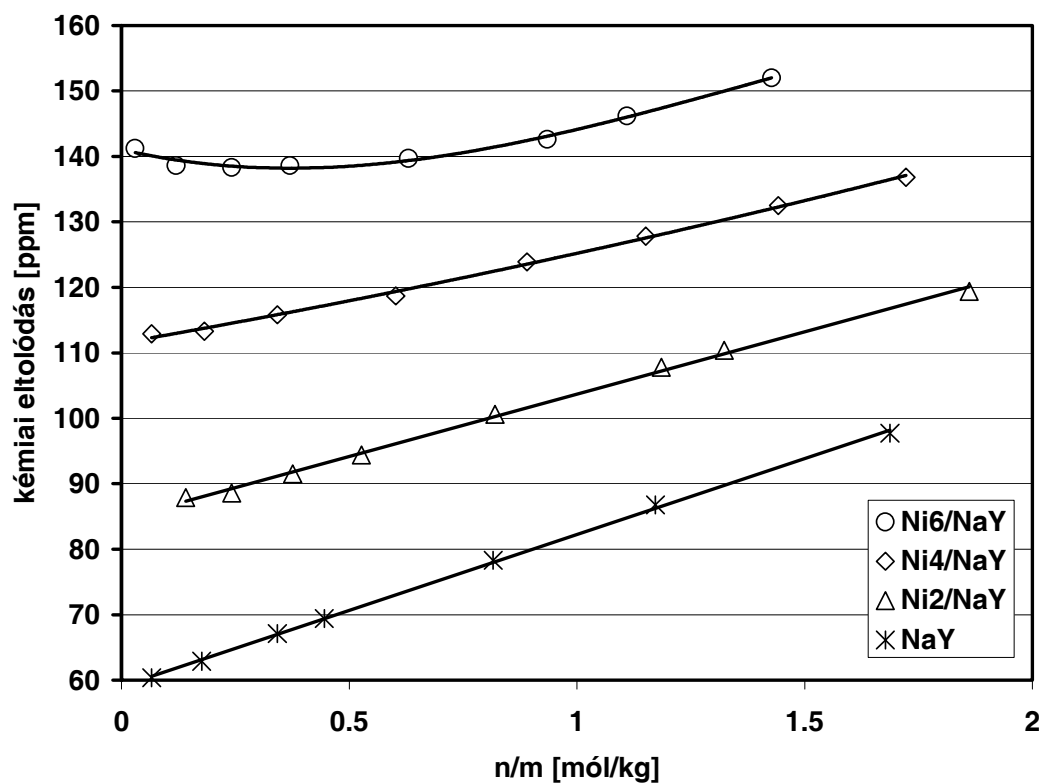
A ^{129}Xe NMR kémiai eltolódásokat a $T = 303 \text{ K}$ -en adszorbeálódott xenon sűrűségének függvényében ($\delta = f(N)$) a tiofén HDS reakciókörülményei között előkezelt („gyors felfűtésű”) mintákon az 5.6 - 5.7. ábrákon mutatom be. A nikkel tartalom és az adszorbeálódott xenon mennyiségének növekedésével az NMR sáv kémiai eltolódása minden esetben növekszik (kivéve az Ni6/NaY minta kis sűrűségeknél, lásd 5.7. ábra). A Fraissard – Cheung egyenletnek (2.3. egyenlet) az 5.4. táblázatban megadott paramétereivel számolt görbék illeszkedtek a legjobban az 5.6 - 5.7. ábrákon bemutatott mérési eredményekre azzal a kivétellel, hogy δ_2 háromszoros Xe – Xe ütközési tagot csak az Ni6/NaY zeolit esetében kellett figyelembe venni. Az Ni8NaY mintán mért adszorpciós állandó (δ_{-1}) és meredekség (δ_1) kiemelkedően nagy, a tengelymetszetek (δ_0) pedig a nikkel tartalom emelkedésével párhuzamosan minden zeoliton növekednek (5.4. táblázat), különösen az impregnált minták (5.7. ábra) esetében.

Mivel a xenon adszorpciós izotermát csak az üres térfogat, a ^{129}Xe NMR jel kémiai eltolódását ezen kívül a nikkel koncentráció is befolyásolja, ezzel magyarázható az impregnált zeolitoknak az ioncserélt mintákét jóval meghaladó kémiai eltolódása (δ_0). Az Ni6/NaY minta minimumgörbéjét (5.7. ábra) a kevésbé hidratált Ni^{2+} ionok paramágneses hatása okozza. Az Ni6/NaY mintánál nagyobb fémtartalmú ioncserélt Ni8NaY zeoliton nem tapasztalható minimumgörbe (5.6. ábra), ami ugyancsak az impregnálással előállított zeolitok ioncserélteknél nagyobb inhomogenitását bizonyítja. Mivel a nikkel ionok elektromos mező gradiensét a hidrárburok leárnyékolja, az Ni8NaY zeolitban csak hidratált nikkel ionok vannak, az Ni6/NaY mintában pedig nem egységesen, hanem inhomogénen hidratált nikkel ionok vannak, mert a paramágneses hatás valamennyire érvényesül.

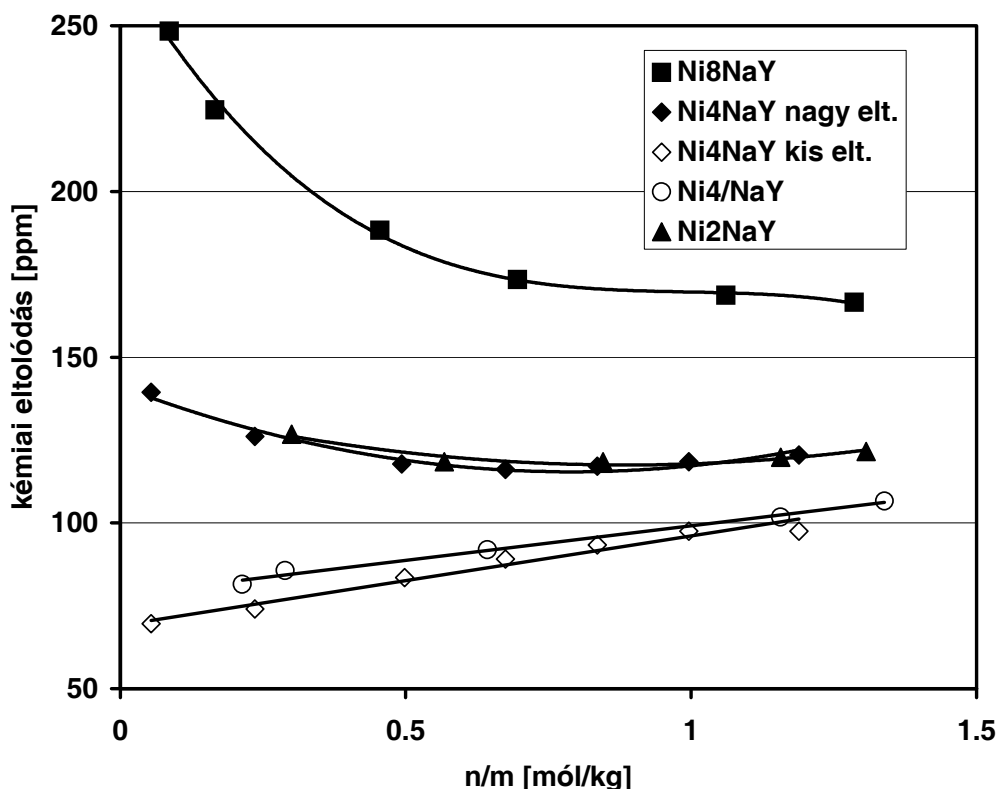
A katalitikus körülményeknél hosszabb ideig aktivált („lassú fölfűtésű”), ezért jobban dehidratált (5.1. táblázat) oxidformájú zeolitok $\delta = f(N)$ görbéje (5.8. ábra) jelentősen eltér a „gyors fölfűtésű” minták megfelelő görbétől (5.6. és 5.7. ábra). Az Ni4/NaY zeolit xenon NMR spektrumában 2 sáv jelenik meg, amelyek közül a kisebb kémiai eltolódású sávnak megfelelő görbe gyakorlatilag egybeesik az 5.7. ábra megfelelő görbéjével. A kétféle NMR



5.6. ábra Oxidformájú ioncserélt NiNaY zeolitokon mért ^{129}Xe NMR kémiai eltolódások az adszorbeált xenon sűrűségének (n/m) függvényében ($T = 303\text{ K}$).



5.7. ábra Oxidformájú impregnált Ni/NaY zeolitokon mért ^{129}Xe NMR kémiai eltolódások az adszorbeált xenon sűrűségének (n/m) függvényében ($T = 303\text{ K}$).



5.8. ábra „Lassú fölfűtéssel” csökkentett víztartalmú oxidformájú NiNaY zeolitokon mért ^{129}Xe NMR kémiai eltolódások az adszorbeált Xe sűrűségének függvényében ($T = 303\text{ K}$).

jel megjelenése lassú cserére utal a két különböző Xe atom között, tehát az Ni^{2+} ion kétféle kémiai környezetben van jelen a faujazit nagyüregében, amelyek közül a kisebb kémiai eltolódású sáv felel meg az (inkább) hidratált ionnak, a magasabb sáv pedig a nem-, vagy kevésbé hidratált („csupasz”) Ni^{2+} ionnak. Az Ni_2NaY egyetlen és az Ni_4NaY nagy eltolódású görbéje gyakorlatilag egybeesik (5.8. ábra), ami azt jelenti, hogy közel azonos számú nagy dehidratáltsági fokú nikkellion van a két zeolit nagyüregében. Az ezeknél kisebb kémiai eltolódású Ni_4/NaY és az Ni_4NaY kis eltolódású görbéje is nagyon közel van egymáshoz (5.8. ábra), ami az előző két görbénél nagyobb, de egymáshoz hasonló mértékben hidratált állapotú Ni^{2+} ionokat jelez a két faujazit nagyüregében. Legkevésbé hidratált az Ni_8NaY görbéje, de még az ehhez rendelhető Ni^{2+} ion sem tekinthető „csupasz”-nak, mivel a görbe nem mutat több ezer ppm kémiai eltolódást [99]. Annak, hogy az Ni_8NaY legnagyobb kémiai eltolódást mutató sávja nem hasad fel két csúcsra, az lehet az oka, hogy ennek a sávnak már nagyon nagy a félértékszélessége.

A ^{129}Xe NMR módszerrel kapott eredmények kétségtelenül bizonyították, hogy a tiofén HDS reakciókörülményei között előkezelte oxidformájú faujazitokban a nikkellionok

nagymértékben hidratált állapotban vannak jelen és legalább részben a nagyüregben helyezkednek el már a vizsgált legkisebb nikkel tartalmú (2 %) zeolit esetében is. Az impregnálással előállított mintákban a nikkel tartalmú részecskék heterogénebb eloszlásban fordulnak elő, mint az ioncserével preparált nikkel tartalmú faujazitokban.

5.3. Szulfidált zeolitok szerkezetének vizsgálata

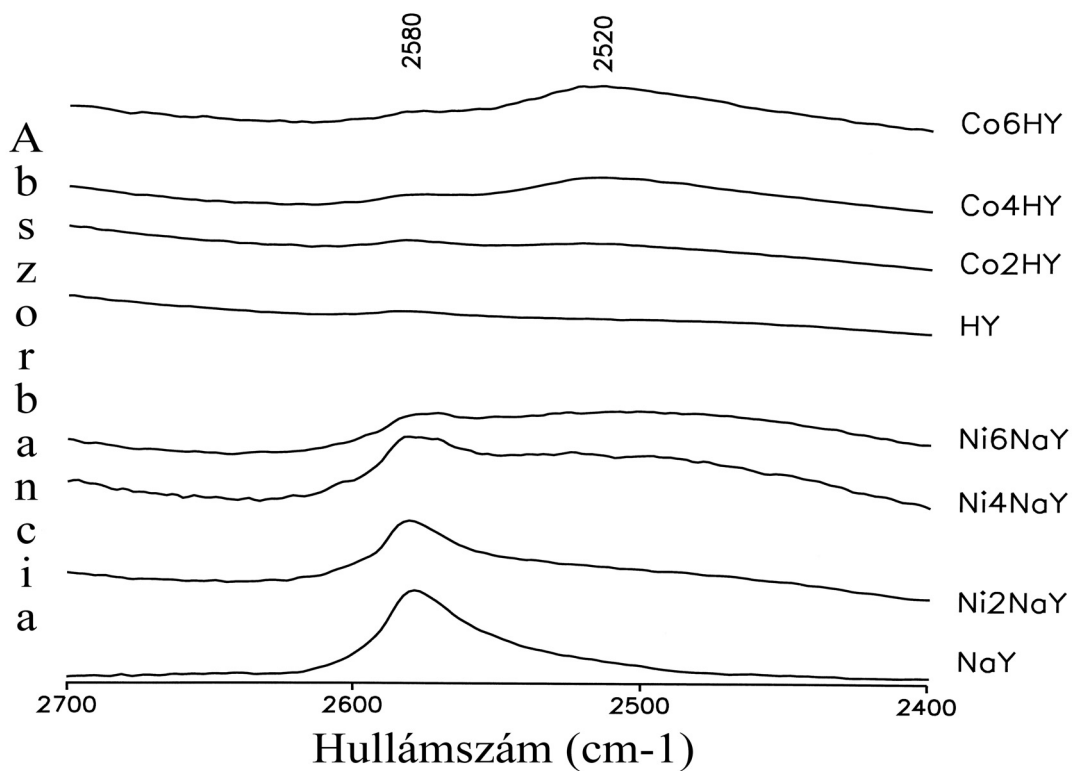
A szulfidált zeolitok közül a referenciaként szolgáló CoZSM5 (Co4Z IM) zeolit savassága mellett csak faujazitok savasságát vizsgáltuk és xenon NMR-rel csak faujazitokat tanulmányoztunk, mert a többi zeolitnak (így a CoZSM5 mintáknak is) a következő, 5.4. fejezetben később tárgyalt tiofén HDS katalitikus aktivitása a faujazitokénál sokkal kisebbnek bizonyult.

5.3.1. NiNaY, CoHY és CoZSM5 zeolitok savassága

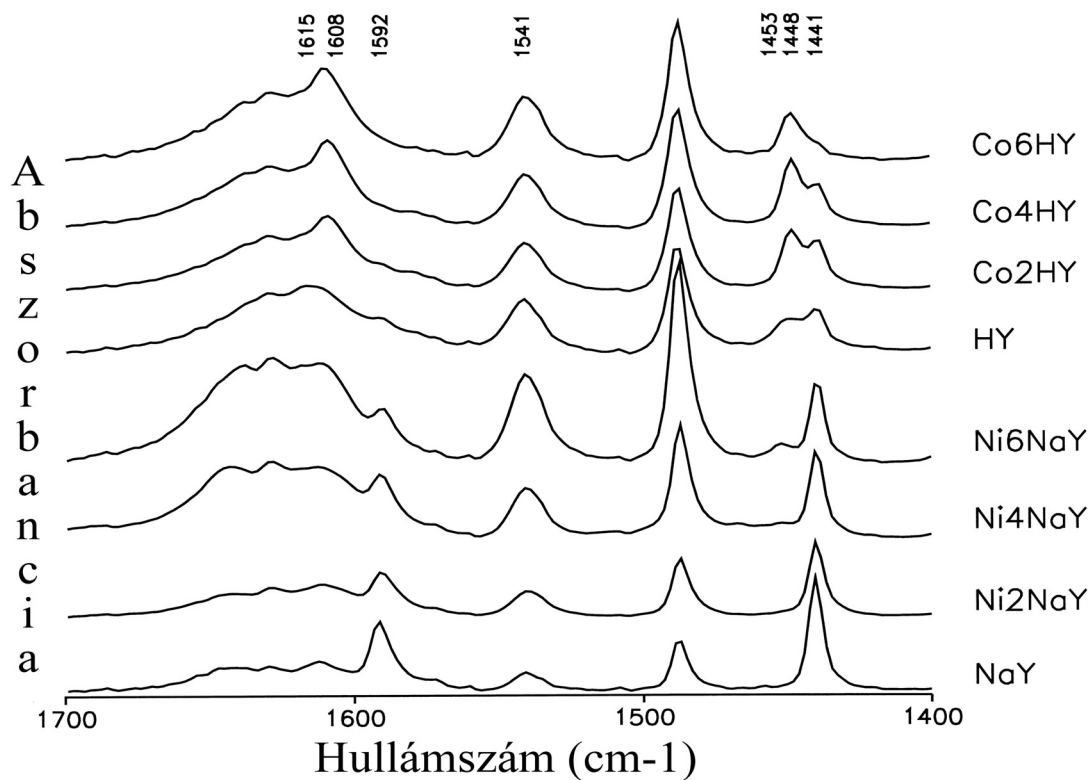
Az ioncserével előállított NiNaY-t (5.1. táblázat), az impregnálással készült CoHY-t (5.2. táblázat), valamint az impregnálással preparált Co4Z IM (5.2. táblázat) savasságát infravörös spektroszkópiával vizsgáltuk az 5.1. fejezetben leírt infravörös cellában elvégzett *in situ* szulfidálást követően piridin adszorpció előtt és azt követően, valamint a hőmérsékletprogramozott deszorpció (TPD) során [170, 171].

Az NiNaY és CoHY zeolitok infravörös spektrumában az OH sávok szulfidálás után csak annyiban változnak meg a szulfidálás előtti állapothoz képest, hogy az OH sávok intenzitása megnő az NiNaY, de csökken a CoHY minták esetében [171]. A $2700\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$ hullámszám tartományban viszont az SH nyújtási rezgésekhez rendelhető új sávok jelennek meg (5.9. ábra). A 2580 cm^{-1} -nél megjelenő éles sávot a Lewis savas helyekhez koordinatívan kötődő H₂S-hez rendeljük Garcia és Lercher [177] nyomán. Látható, hogy a sáv intenzitása az NiNaY zeolitokban a fémtartalom növekedésével csökken, a kénhidrogén tehát elsősorban az Na⁺ ionhoz kötődik. A másik, 2520 cm^{-1} -nél jelentkező széles sáv az NaY-t és HY-t kivéve minden spektrumban jelentkezik, intenzitása pedig a fémtartalommal nő. Ez a nyújtási rezgés valószínűleg az NiNaY faujazitokban a szulfidálódás hatására képződő és a CoHY zeolitokban már a szulfidálás előtt is meglévő erősen Brönsted savas SiOHAl csoportokhoz hidrogénhíddal kapcsolódó H₂S-hez rendelhető.

Az 5.10. ábra a szulfidált CoHY és NiNaY zeolitok piridin IR abszorpciós sávjait mutatja. A szulfidálatlan minták spektrumaihoz (5.2. ábra) viszonyítva nagy változások láthatók. A Brönsted és Lewis savas helyekhez rendelt sávok pozíciója a szulfidálás hatására nem változik meg, ami arra utal, hogy új savas helyek nem képződnek. A $1453\text{ és }1615\text{ cm}^{-1}$ -



5.9. ábra Szulfidált CoHY és NiNaY zeolitok IR spektrumának 2700-2400 cm^{-1} tartománya 373 K-en a piridin adszorpciója előtt. (Az (Ni)NaY sávjai 8-szorosára vannak nagyítva.)



5.10. ábra Szulfidált (Co)HY és (Ni)NaY zeolitok piridin IR abszorpciós sávjai piridines telítés majd nitrogénes öblítés után 423 K-en.

nél jelentkező, Lewis savas Ni (Co)-hoz rendelt sávok viszont szinte teljesen eltűnnek a szulfidált zeolitok spektrumából a nem szulfidált mintákéhoz (5.2. ábra) képest, koncentrációjuk nagymértékben csökken (5.3. táblázat). A Brönsted savas helyekhez rendelt sávok (1541 cm^{-1}) intenzitása (5.10. ábra), és ennek megfelelő koncentrációja (5.3. táblázat) jelentősen megnő a maradék Lewis savas helyekhez rendelt sávokhoz (1448 és 1441 cm^{-1}) viszonyítva (Brönsted/Lewis arányok az 5.3. táblázatban).

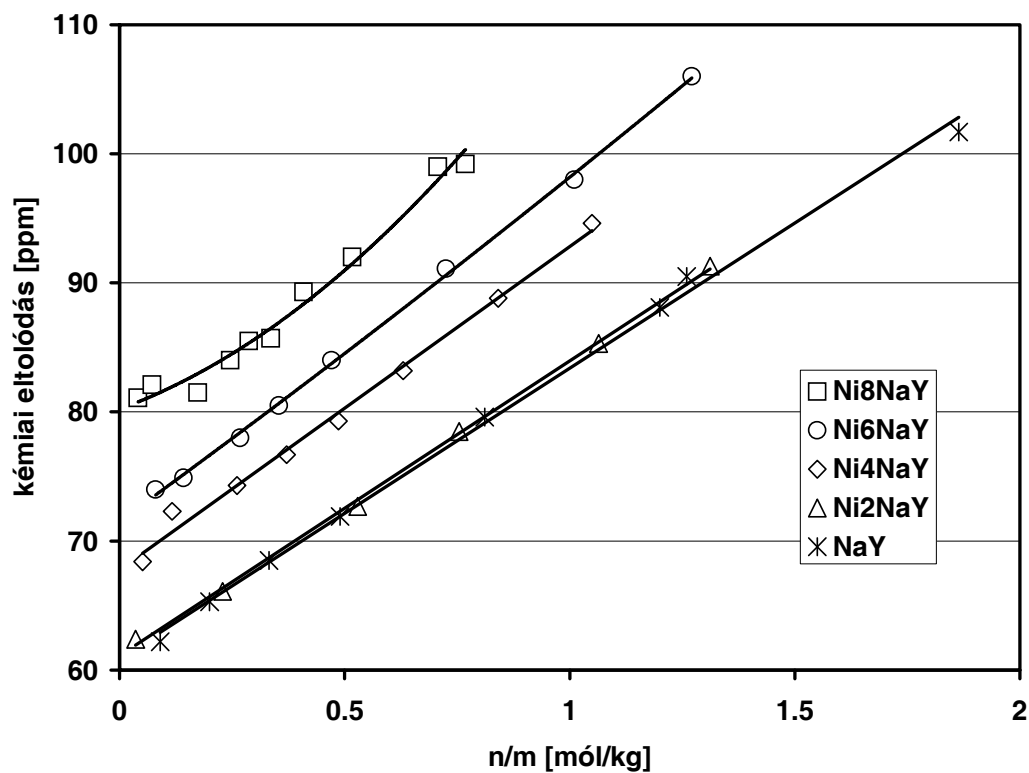
A Lewis savas Ni (Co) helyek eltűnése, pontosabban a CoHY minták esetén koncentrációjuk jelentős csökkenése (5.3. táblázat) bizonyítéknak tekinthető az NiNaY zeolitok teljes, valamint a CoHY zeolitok nagymértékű szulfidáltságára. Az NiNaY zeolitok Brönsted savasságának nagymértékű növekedése (5.3. táblázat) is a szulfidáltságra utal, mert az ioncserével előállított NiNaY zeolitok kationos helyein a nikkel ionokat a protonok váltják föl. Ez igen fontos információ, mert magyarázattal szolgál a faujazitok később (5.4. fejezetben) tárgyalt jelentős tiofén HDS aktivitására. A Co4Z IM minta IR spektrumában hasonló változások történnek szulfidálás hatására, mint a CoHY esetében, de ezek kisebb mértékűek a nagy Si/Al arány miatt kisebb Brönsted (és a feltehetően kis diszperzitás miatt jóval kisebb Lewis) savasság miatt [170].

5.3.2. Szulfidált NiNaY zeolitok vizsgálata ^{129}Xe NMR-rel

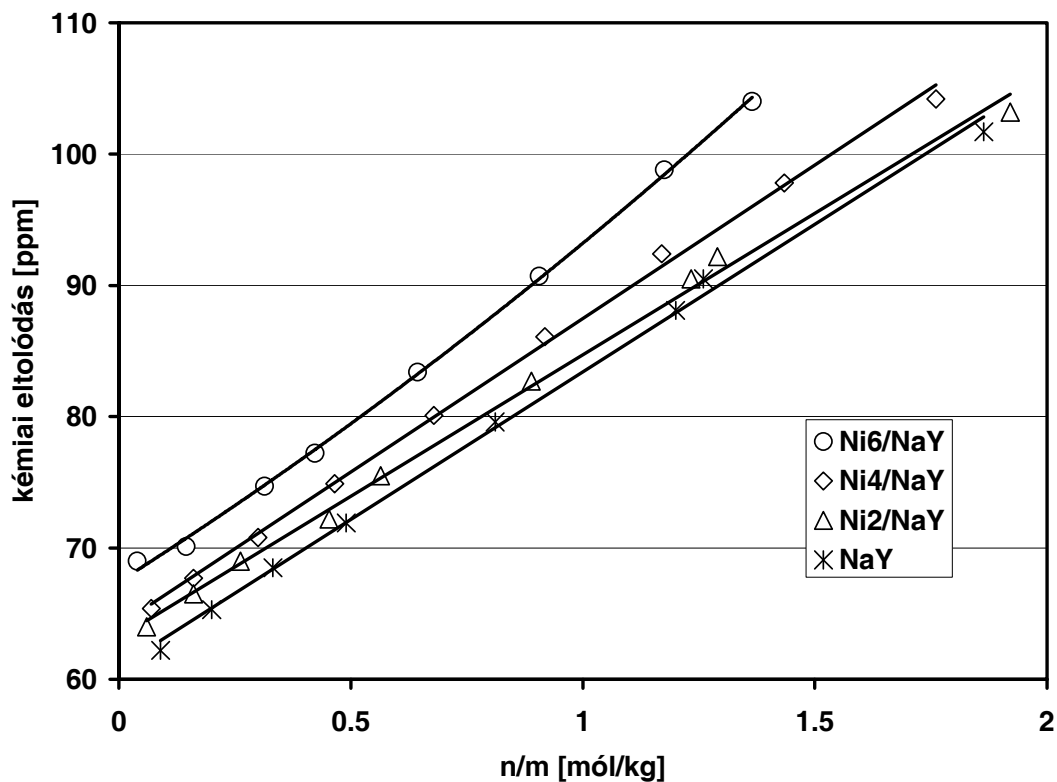
A szulfidált NaY, ioncserélt Ni2NaY és impregnált Ni2/NaY zeolitok xenon adszorpciós izotermái gyakorlatilag azonosak [167, 168]. A többi szulfidált faujazit izotermája a nikkel tartalom növekedésével csökkenő xenon adszorpciós kapacitást és nagyobb xenon nyomásoknál (különösen az Ni8NaY mintán) enyhe telítettséget mutat. A nikkel tartalommal csökkenő xenon adszorpciós kapacitás a faujazit nagyüregének csökkenő üres térfogatát mutatja, mert az üregben lévő nikkelhez nagy térfogatú szulfid ionok kapcsolódnak.

A szulfidált mintákon mért szinglett Xe NMR sávok félértékszélessége oxidformájú megfelelőiknél jóval kisebb (5.4. táblázat). Ez is a szulfidáltságukra utal, mert a kis félértékszélesség nagy homogenitást jelent, az esetleg több rétegben hidratált nikkel ionok méretében pedig sokkal nagyobb eltérések lehetnek, mint a monodiszperz nikkel-szulfid méretében.

A szulfidált faujazitok ^{129}Xe NMR jelének kémiai eltolódását a xenon sűrűségének függvényében az 5.11. ábrán mutatom be az ioncserélt és az 5.12. ábrán az impregnált minták esetében. A szulfidált minták nulla xenon nyomásra extrapolált kémiai eltolódása (δ_0) minden esetben jelentősen csökken a szulfidálatlan mintákéhoz képest, de azokhoz hasonlóan a nikkel



5.11. ábra Szulfidált ioncserélt (Ni)NaY zeolitokon mért ^{129}Xe NMR kémiai eltolódások az adszorbeált xenon sűrűségének (n/m) függvényében (T = 303 K).



5.12. ábra Szulfidált impregnált (Ni)/NaY zeolitokon mért ^{129}Xe NMR kémiai eltolódások az adszorbeált xenon sűrűségének (n/m) függvényében (T = 303 K).

tartalom növekedésével nő (5.4. táblázat). A kémiai eltolódás nagymértékű csökkenését azzal magyarázzuk, hogy a nagyméretű kénatom jobban árnyékolja a nikkelt ionok paramágneses hatását a xenon atomokra, mint a hidratburok. Ugyanakkor az sem zárható ki, hogy a nikkelszulfid részben elhagyja a nagyüreget, mivel a szulfidált nikkelnél nincs elektromos töltése, ezért mobilissá válik, a kationos helyeken pedig az Ni^{2+} ionokat protonok helyettesítik.

Mivel a 2 % nikkeltartalmú szulfidált zeolitok (Ni_2NaY és Ni_2/NaY) és az NaY xenon adszorpciós izotermái [167, 168] és $\delta = f(N)$ görbéi megegyeznek (5.11. ábra), ill. nagyon közel vannak egymáshoz (5.12. ábra), kijelenthetjük, hogy a kis nikkeltartalmú faujazitok szulfidálása során a nikkelszulfid teljesen elhagyja a nagyüreget és valószínűleg a zeolit külső felületére szegregálódik. 2 %-nál nagyobb nikkeltartalom esetében a szulfidált fázis egy része a nagyüregben marad, mivel a xenon adszorpciós kapacitás csökkenése, valamint a $\delta = f(N)$ görbék kémiai eltolódásának növekedése a nikkeltartalom növekedésével mind erre utal.

Az NiNaY mintákkal később végzett nagy felbontású elektronmikroszkópiás (HREM) vizsgálatok eredményei azt mutatták, hogy a nikkelszulfid a pórusok belsejében nagy diszperzitású Ni_3S_2 fázis formájában helyezkedik el, a zeolit részecskék külső felületén pedig nagyméretű NiS kristályok képződnek [179]. Az ioncserével készített NiNaY zeolitok pórusainak belseje több nikkelszulfidot tartalmazott (pl. Ni_4NaY 30 %), mint az impregnált minták pórusai (pl. Ni_4/NaY 20 %) [179].

Az 2.6. fejezetben tárgyalt gyors kicserélődési (2.2. egyenlet) és felületi görbületi (2.5. egyenlet) modellel kiszámítható volt a nagyüreg átmérője az 5.4. táblázatban megadott kémiai eltolódásokból (δ_0) nem szulfidált és szulfidált NiNaY zeolitokban [167]. A szulfidálatlan faujazitokban a felületi görbületi modell realisabb értékeket adott (pl. az NaY nagyüregének átmérőjére 1110 pm-t adódott az 1200 pm-es valódi értékkel szemben), a nagyüreg mérete csökkent a nikkeltartalom növekedésével. A Fraissard-féle modell (2.2. egyenlet) közel 50 %-kal túlbecsüli az NaY nagyüregének átmérőjét. Szulfidált zeolitokra sajnos egyik modell sem használható egyrészt az előbb említett túlbecslés miatt, másrészt azért, mert szulfidálás során a nagyüregek felületi görbülete megváltozik és a 2.5. egyenlet paraméterei csak oxidformájú zeolitokra érvényesek. Szulfidált zeolitokra vonatkozó paraméterek nincsenek az irodalomban. Az azonban mindkét modell alapján megállapítható, hogy a szulfidálás során a nikkeltartalmú faujazitok nagyüregének átmérője csökken, a számított konkrét értékek viszont az említett nehézségek miatt bizonytalanok [167].

A zeolitok szerkezetvizsgálatában elért eredményeinket úgy foglalhatom össze, hogy a tiofén HDS reakció körülményeinek megfelelő előkezelések során a nem szulfidált

zeolitokban a nikkelt (kobalt) ionok többszörösen hidratált állapotban vannak (IR, tiofén adszorpció). A hidratátburkot a vákuumos előkezelés során – a Xe NMR mérések tanúsága szerint – kisebb vagy nagyobb mértékben elveszítik. Ezért a savas zeolitok esetében nem találtunk arra utaló bizonyítékot, hogy tiofén adszorbeálódna a nikkelt ionokon, a nem savas faujazitokon a TPD mérések eredményei szerint viszont a tiofén molekulája erősebben kötődött a nikkelt-, mint a nátrium ionokhoz. Piridin adszorpcióval savas és nem savas faujazitokban is Lewis savas Ni^{2+} és Co^{2+} ionokat mutattunk ki hasonló mennyiségben szulfidálás előtt.

Összefoglalva a szulfidált zeolitokra elmondottakat piridin adszorpcióval és xenon NMR-rel kimutattuk, hogy a nikkelt (kobalt) teljes mértékben szulfidálódik és legalább részben a faujazitok nagyüregében marad, ami összhangban van EXAFS és TPS eredményeinkkel [180] is. Ioncserével homogénebb eloszlású nikkelt tartalmú fázisokat kaptunk, mint impregnálással.

5.4. A zeolitok savasságának és HDS aktivitásának kapcsolata

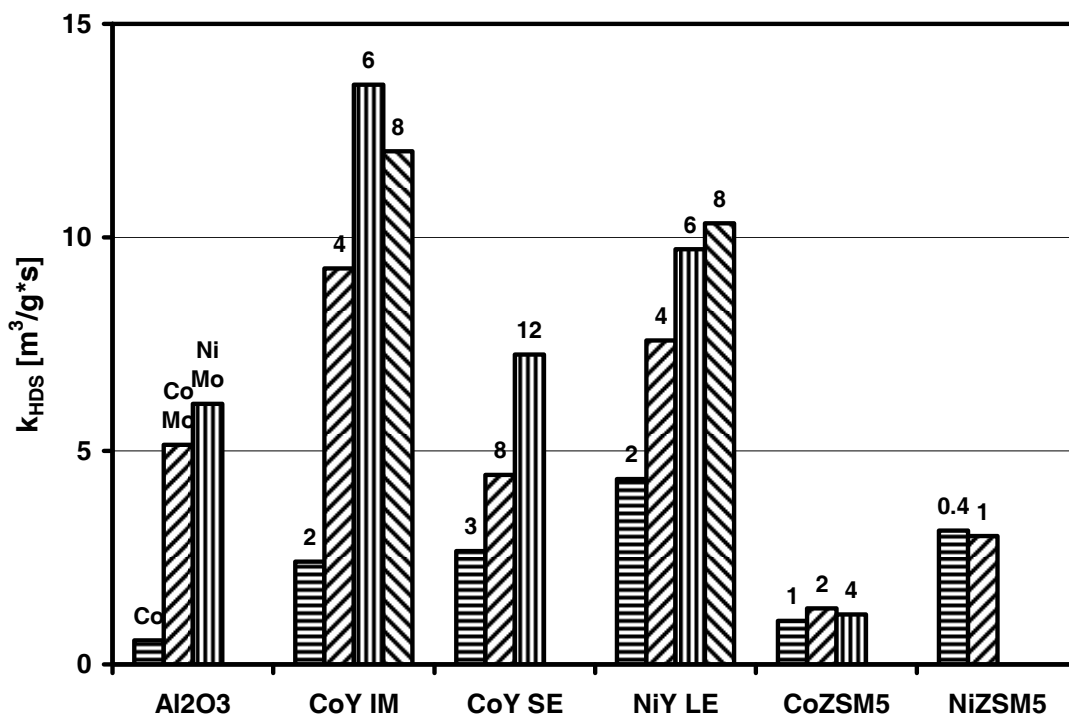
A 2.5. fejezetben írtam arról, hogy a zeolit katalizátorokat többek között azért lehet előnyösebben használni a hagyományos katalizátoroknál, mert savasságuk jól jellemezhető és finoman szabályozható. Az előző fejezetekben láttuk, hogy savasságuk kvantitatívan mérhető piridin adszorpcióval és finoman szabályozható pl. az ioncsere mértékével. Ebben a fejezetben azt tárgyalom, hogy ennek a jól szabályozható savasságnak milyen hatása van a vizsgált zeolitok tiofén HDS aktivitására.

Az 5.13. ábrán mutatom be néhány az 5.1. és 5.2. táblázatban megadott összetételű zeolit és összehasonlításként az ún. Eurocat $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ és $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ referencia katalizátorok kezdeti tiofén HDS aktivitását légköri nyomáson végzett előszulfidálás után [181]. A katalizátorok aktivitását a tiofén konverzió (X) vagy az elsőrendű reakciósebességi állandó [35] jellemzi a következő egyenlet szerint:

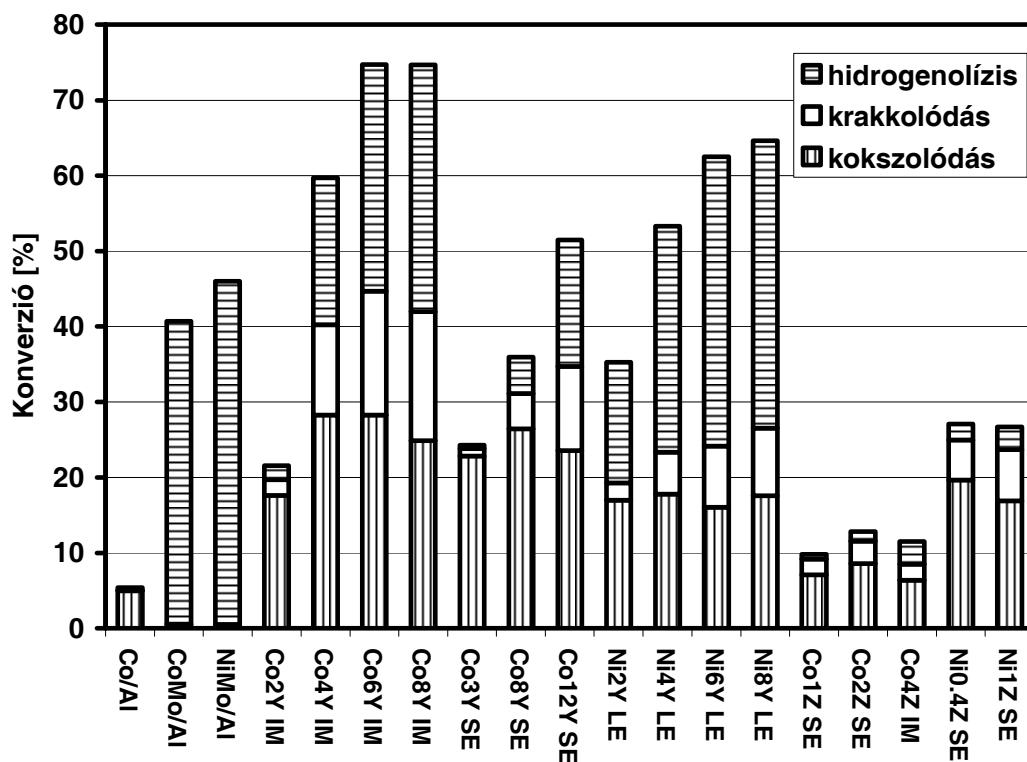
$$k_{\text{HDS}} [\text{m}^3/\text{g}\cdot\text{s}] = - (F/W) * \ln(1-X) \quad (5.1. \text{ egyenlet})$$

ahol F a gázáramlási sebesség, W pedig a katalizátor tömege. A faujazitok aktivitása összemérhető az Al_2O_3 hordozós CoMo és NiMo katalizátorok aktivitásával és a fémtartalom növekedésével párhuzamosan nő. A ZSM5 zeolitok aktivitása nem nő a fémtartalommal, közülük a CoZSM5 aktivitása kicsi, az NiZSM5-é viszont meglepően nagy (5.13. ábra).

Az 5.14. ábrán mutatom be, hogy miből tevődik össze az 5.13. ábrán szereplő katalizátorok aktivitása. Az 5.14. ábra ordináta tengelyén ábrázolt abszolút konverzió (1 –



5.13. ábra Az Eurocat referencia katalizátorok és a zeolitok kezdeti pszeudo-elsőrendű reakciósebességi állandói. (Az oszlopok tetején a fémtartalom szerepel tömeg %-ban.)



5.14. ábra Az 5.13. ábrán szereplő katalizátorok C-S kötés hidrogenolízis és krakkoló aktivitása, valamint kokszolódásának mértéke. (Zeolitok jelölése az 5.1-5.2. táblázat alapján.)

elreagálatlan tiofén / betáplált tiofén) és a hozam (össztermék / (össztermék + elreagálatlan tiofén) különbsége felel meg a katalizátor felületén maradt koks mennyiségének. C-S kötés hidrogenolízis aktivitáson [C_4 termékek / (össztermék + elreagálatlan tiofén)] értem a tiofén molekula C-S kötésének hasadását, ami nem jár együtt C-C kötés hasadással. A hozam és a C-S kötés hidrogenolízis aktivitás különbsége felel meg a krakktermékek mennyiségének [170, 181].

A $CoMo/Al_2O_3$ és $NiMo/Al_2O_3$ Eurocat referencia katalizátorok csak C-S kötés hidrogenolízis aktivitást mutatnak C-C kötés hasadás nélkül (5.14. ábra), ezért ez az aktivitás tekinthető a valódi HDS aktivitás mértékének, nevezzük ezért a továbbiakban röviden hasznos konverciónak. A Co/Al_2O_3 , Co_2Y IM, Co_3Y SE, $CoZSM5$ és $NiZSM5$ katalizátorok viszont szinte kizárólag koksizálódást mutatnak. A referencia katalizátor esetében ennek egyszerűen az az oka, hogy gyakorlatilag nincs aktív fázis a felületen, mivel a kobalt molibdén nélkül beépül a hordozóba, $CoAl_2O_4$ spinell vegyületet képez, ezért itt szinte csak az Al_2O_3 hordozó aktivitását mérjük. A többi erősen koksizálódó katalizátor legtöbbjének felületén piridin adszorpcióval erősen Brönsted savas centrumokat ($SiOHAl$ csoportokat) mutattunk ki (az Al_2O_3 hordozó is savas), a koksizálódás tehát ezeknek a centrumoknak tulajdonítható. (A savas zeolitokon adszorbeálódott tiofén már szobahőmérsékleten felületi reakcióba lépett az erősen savas helyekkel (5.2.2. fejezet).) Figyelemreméltó, hogy a savas és a nem savas faujazitokon a hasznos konverzió és ezzel együtt krakkoló aktivitásuk is növekszik a fémtartalommal. Közismert, hogy a krakkolódás a savas helyeken megy végbe, a koksizálódás ugyanakkor nem nő a fémtartalommal. Ezért a krakkolódás valószínűleg a hasznos konverzió termékeinek konszekutív reakciója során, a savas helyeken megy végbe. Mivel a faujazitokban teljesen szulfidált fémrészecskéket mutattunk ki IR és Xe NMR spektroszkópiával, feltételezzük, hogy a hasznos konverzió ezeken az aktív helyeken (esetleg a koordinatíven telítetlen helyeken, a fém-szulfid anionvakanciáin) játszódik le. A kis fémtartalmú savas faujazitok (Co_2Y IM, Co_3Y SE) nagymértékű koksizálódása annak a következménye, hogy – mint azt Xe NMR-rel kimutattuk –, kis fémtartalomnál a nikkellal (kobalt)-szulfid részecskék nincsenek a nagyüregben, ezért a tiofén molekulák a szulfidálás során képződött vagy eredetileg is meglévő erősen Brönsted savas $SiOHAl$ helyekkel lépnek reakcióba, azok koksizálódását okozva.

Szinergikus hatásra, azaz a savas és szulfid helyek külön-külön mért aktivitásánál együttesen nagyobb, egymást erősítő aktivitására nem találtunk bizonyítékot. Az 5.14. ábrán látható, hogy az eredetileg is savas Co_4Y IM, Co_6Y IM, Co_8Y IM (vagy Co_4HY , Co_6HY , Co_8HY az 5.2. táblázatban) és a nem savas Ni_4Y LE, Ni_6Y LE, Ni_8Y LE (vagy Ni_4NaY ,

Ni6NaY, Ni8NaY az 5.1. táblázatban) katalizátorok hasznos konverziója azonos fémtartalomnál előbbiek nagyobb savassága (5.10. ábra és 5.3. táblázat) ellenére közel egyforma (sőt utóbbié kicsit nagyobb). Előbbiek nagyobb abszolút konverzióját és k_{HDS} aktivitását (5.13. ábra) csak a nagy kokszolódás okozza, mert a hasznos konverziók hasonlóak a kétféle katalizátoron (5.14. ábra).

Az infravörös spektroszkópiával általunk kimutatott SH csoportok (5.4 és 5.9 ábra) - amelyeket infravörös spektroszkópiával közvetlenül tudomásom szerint más nem tudott kimutatni - szerepe általános vélemény szerint az, hogy ezek a bifunkciós HDS katalizátorok hidrogénező centrumai. A C-S kötést hasító helyek az anionvakanciák, amelyeken pl. a tiofén molekulák adszorbeálódnak, a folyamathoz a közelben levő SH csoportok biztosítják a hidrogént. Mi azt mindenesetre bizonyítani tudtuk, hogy az erősen Brönsted savas SiOHAl helyeken és a gyengén Lewis savas Na^+ helyeken a szulfidálást biztosító ill. a HDS reakcióban termékként képződő H_2S gáz nagy mennyiségben (IR spektroszkópiával kimutathatóan) adszorbeálódik, és ha ilyen savas helyből sok van a katalizátor felületén, akkor feltehetően sok lesz a feltételezett anionvakanciák közelében is. Mivel tiofén adszorpciós méréseket kísérleti problémák miatt szulfidált zeolitokon nem végeztünk, az anionvakanciák feltételezett szerepének tisztázására mérési eredmények nem állnak rendelkezésemre. J.S. Shabtai személyes közlése [182] szerint a hidrogénezés ill. hidrogenolízis egyik lehetséges reakciómechanizmusa a következő: az anionvakancián és a vele szomszédos szulfid ionon a hidrogénmolekula heterolitikusan disszociálódik, az anionvakanciában hidrid ion formájában adszorbeálódik, a szomszédos szulfid ionnal pedig SH csoportot képez. Az $\text{SH}^- - \text{H}^-$ ionpáron játszódik le a (gázfázisból ezen adszorbeálódó, vagy a felületen ide érkező) tiofén molekula hidrogenolízis vagy hidrogénezés reakciója, majd a reakciótermékek távozása után a vakancia és a szulfid ion regenerálódik.

6. ÚJTÍPUSÚ NIKKEL-FOSZF(OSZULF)ID KATALIZÁTOROK

6.1. Hordozómentes Co- és Ni- foszfidok, foszfoszulfidok és foszfátok

6.1.1. A modellvegyületek előállítása

A modellvegyületek előállítását azért tárgyalom viszonylag részletesen, mert a 2.7. fejezetben tárgyalt, az irodalomban leírt előállítási módszerek sokszor nem váltak be és az újfajta módszereket csak kutatási jelentésben publikáltuk [10].

A Co_2P (98 %-os tisztaságú), Ni_2P (97 %-os tisztaságú) és $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \times 8 \text{H}_2\text{O}$ (tisztasága ismeretlen) modellvegyületeket az Alpha Ventron-tól vásároltuk.

$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \times 8 \text{H}_2\text{O}$ -t Sweeny és mtsai [136] módszerével állítottam elő: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ vizes oldatából NaOH-val $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -t csaptam le, majd a csapadékot szűrés és mosás után forró tömény H_3PO_4 oldatba öntöttem. A csapadék mosása és szárítása után zöldessárga színű terméket kaptam 81 %-os kitermeléssel.

Ni_5P_4 előállítása Pejovic és mtsai [183] módszerével történt: nikkel fémpor és vörös foszfor sztöchiometrikus keverékét leszívattott és lezárt kvarcüveg csőben 773 K-en 44 órán át hevítettem. A fémes színű lehűlt termék levegővel érintkezve nem változott.

NiPS -t Adachi és mtsai [125] módszerével állítottam elő: nikkel fémpor, vörös foszfor és szublimált kén sztöchiometrikus keverékét leszívattott és lezárt kvarccsőben 673 K-en 1 hétig hevítettem. Mivel rossz szagú ragacsos terméket kaptam, dörzsmozsárban homogenizálás után kvarccsőben 973 K-en további 3 napig hevítettem.

$\text{Ni}_3(\text{PS}_4)_2$ -t és $\text{Co}_3(\text{PS}_4)_2$ -t Soklakov és Nechaeva [128, 129] módszerével NiS vagy CoS és P_2S_5 keverékéből leszívattott kvarccsőben próbáltam meg előállítani, de mivel a hevítés hőmérséklete és ideje nem volt megadva, 873 K-en (a P_2S_5 bomlási hőmérséklete [109] alatt) hevítettem 5 napon át a keveréket. A kvarccsövet légmentesen lezárt fülkében nyitottam ki, de mivel a termék nem volt homogén, a szintézist magasabb hőmérsékleten kellett végrehajtani. Ezért Sasaki és mtsai [113] ötletét („csővéges” módszer, 2.7. fejezet) használtam fel a foszfor gőznyomásának csökkentésére. A módszert úgy módosítottam, hogy a hosszú kvarccsövet nem két különböző kemencében hevítettem, hanem megmértem a hosszú egycsőes kemence hőmérsékletprofilját és a mintát a kvarccső egyik végébe, ezt a csővéget pedig a kemence közepébe helyezve 1073-1273 K-en 3 napig hevítettem. A cső másik vége ugyanakkor csak 673-773 K hőmérsékletű volt, így a 2.6. egyenlet alapján 7,5-25 bar foszfor gőznyomást feltételezve nem kellett robbanástól tartani.

NiP előállítását Larsson [112] módszerével kíséreltem meg, bár ez a nem ígért homogén terméket, hanem Ni_5P_4 , NiP és NiP_2 keverékét, de jobb módszert nem találtam az irodalomban. Reméltük, hogy néhány NiP egykristályt találunk a termékek között. A szintézis nikkal por és vörös foszfor keverékének 1123 K-en történő hevítésével történt 6 napon át a fentebb leírt „csővéges” módszerrel (a cső másik vége csak 703 K hőmérsékleten volt, ami a 2.6. egyenlet szerint 11 bar foszfor gőznyomásnak felel meg).

NiP₂-t Rundqvist [184] módszerével állítottam elő, **CoP₂**-t pedig hasonló módon szintetizáltam, hogy elkerüljem az elemi jód alkalmazását Jeitschko [116] receptje alapján. Sztöchiometrikus mennyiségű fémporok és vörös foszfor keverékét hevítettem a „csővéges” módszerrel 1073 K-en 7 napig (NiP_2) ill. 4 napig (CoP_2). A hosszabb reakcióidőt az NiP_2 esetén az indokolta, hogy amíg a CoP_2 a légmentes kamrából kivéve a levegővel érintkezve már 4 nap után sem mutatott változást, az NiP_2 még 7 nap után is színváltozást mutatott és kellemetlen szagot árasztott a levegővel érintkezve, várható kis stabilitásának [116] megfelelően.

CoPS-t szintén elemeiből szintetizáltam kvarccsőben. Csak a reakció hőmérsékletét adja meg az irodalom [127], ezért tartózkodási időnek 4 napot választottam. A szürkés színű termék a légmentes kamrából kivéve levegővel érintkezve nem mutatott változást.

NiPS₃-t és **CoPS₃**-t szintén elemeiből szintetizáltam kvarccsőben. Itt is csak a hevítési hőmérséklet (973 K) volt megadva [130], a reakcióidő 3,5 ill. 7 nap volt, mivel a CoPS_3 3,5 nap után kevésbé homogénnek bizonyult és levegőn 7 nap reakcióidő után is kellemetlen szagot árasztott. Az NiPS_3 termék fekete síkszerű egykristályai hasonlóak voltak az $\text{Ni}_3(\text{PS}_4)_2$ -hez.

6.1.2. A modellvegyületek jellemzése

A modellvegyületeken az ebben a fejezetben leírt szerkezet- és felületvizsgálati módszerek, illetve a tiofén HDS tesztreakció elvégzése előtt vagy után néhány előkezelést végeztünk el légköri vagy magasabb nyomáson. Légköri nyomáson háromféle előkezelést végeztünk: a mintát szobahőmérsékletről 1 óra alatt 673 K-re hevítettük és 2 órán át ezen a hőmérsékleten tartottuk 60 ml/perc gázáramban: argonban („nem redukív” előkezelés, NON), vagy hidrogénben (előredukálás, RED), vagy 10 tf% H_2S tartalmú hidrogénben (előszulfidálás, SUL). A nagynyomású előkezelések során a mintákat csak 643 K-re fűtöttük, de itt 4 órán át tartottuk 150 ml/perc gázáramban: héliumban 3 bar nyomáson (NON3), vagy hidrogénben 5, 10 vagy 15 bar-on (RED5, RED10, RED15), vagy $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ elegyben 5, 10 vagy 15 bar nyomáson (SUL5, SUL10, SUL15).

Röntgendiffrakció (XRD) vizsgálatok. A vegyületek röntgendiffraktogrammaiban a mintákban található kristályos fázisokat a standard JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) fájlok alapján azonosítottam. A legfontosabb eredmények a 6.1. táblázatban, a röntgendiffraktogrammok pedig az eredeti közleményekben [11, 12] láthatók.

6.1. Táblázat A modellvegyületek fajlagos felülete (S_{BET} [m^2/g]), az XRD-vel azonosított fázisok, az elektronmikroszkóppal (EM) látott részecskék (vagy XRD fázisok) jellemzői és az EM EDAX (energia diszperzív röntgen analízis) feltétjével mért atomarányok különböző előkezelések után.

Vegyület	előkezelés	S_{BET}	XRD	EDAX	EM (vagy XRD)
Ni_2P	nincs	6	Ni_2P	Ni(2)P(1)S(0)	durva, szabálytalan, de homogén részecskék
Ni_2P	SUL	17	Ni_2P	Ni(2)P(1)S(0)	(mint fentebb)
Ni_5P_4	nincs		Ni_5P_4		jól kristályosodott minta
Ni_5P_4	RED SUL		$\text{Ni}_5\text{P}_4 + \text{Ni}_2\text{P}$		
Ni_5P_4	SUL15		Ni_2P		
NiP	nincs		$\text{Ni}_5\text{P}_4 + \text{NiP}_2$		kristályos, de 2 fázis elegye
NiP_2	nincs		NiP_2		jól kristályosodott minta
NiPS	nincs		azonosíthatatlan	Ni(1)P(1)S(3)	$\text{NiPS}_3 + 3$ más fázis
NiPS_3	nincs	4	azonosíthatatlan	Ni(1)P(1)S(3)	homogén hexagonális kristályok
NiPS_3	SUL		Ni_2P	Ni(2)P(1)S(0)	1 – 3 μm -es részecskehalomok szivacszerű szerkezettel
$\text{Ni}_3(\text{PS}_4)_2$	nincs	4	azonosíthatatlan	Ni(1)P(1)S(3)	homogén hexagonális NiPS_3 kristályok + kevés NiS
$\text{Ni}_3(\text{PS}_4)_2$	SUL		Ni_2P		
$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	NON3	24	amorf	Ni(3)P(2)S(0)	EM homogén minta
$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	RED	8	$\text{Ni}_2\text{P} + \text{kevés } \text{Ni}_5\text{P}_4$	Ni(2)P(1)S(0)	1 – 3 μm -es részecskehalomok szivacszerű szerkezettel
$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	SUL	38	Ni_2P	Ni(2)P(1)S(0)	(mint a RED minta)
Co_2P	nincs		Co_2P		csak 3 széles XRD csúcs
CoP_2	nincs		$\text{CoP} + \text{CoP}_3$		2 kissé kristályos fázis elegye
CoPS	nincs		CoPS		kevésbé kristályos minta
CoPS_3	nincs		azonosíthatatlan		néhány széles XRD csúcs
$\text{Co}_3(\text{PS}_4)_2$	nincs		azonosíthatatlan		néhány széles XRD csúcs
$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$	nincs		$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$		kevésbé kristályos minta
$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$	RED		amorf		szivacszerű szerkezet
$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$	SUL	12	amorf	Co(2)P(1)S(0)	5 – 10 μm -es halmok

Az előkezelés nélküli modellvegyületekre kapott XRD eredmények a következőképpen foglalhatók össze: Az összes kobalt tartalmú modellvegyület és a kereskedelmi Ni_2P kevésbé kristályos, a nikkel-foszfidok (kivéve Ni_2P) és –foszfoszulfidok viszonylag jól kristályosodott, az $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$ pedig röntgenamorf minták. Az „NiP” és „CoP₂” kivételével a nem előkezelt vegyületek homogén fázisoknak tűnnek, azaz röntgendiffraktogramjuk kristályos szennyezéseket nem mutat. Az MePS_3 foszfoszulfid és $\text{Me}_3(\text{PS}_4)_2$ tiofoszfát (Me = Co vagy Ni) fázisok feltehetőleg nem különböznek egymástól, de a megfelelő JCPDS fájlok hiánya miatt nem azonosíthatók, pontosabban a nikkel tartalmú vegyület diffraktogramja nem azonos sem az $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (JCPDS fájl száma: 33-952), sem az $\text{Ni}_3(\text{PS}_4)_2$ [129] diffraktogramjával [12].

Az előkezelések hatására a legtöbb modellvegyület fokozatosan Ni_2P -vé ill. Co_2P -vé alakul. Az elektronmikroszkóppal kimutatott és összetételében EDAX-szal meghatározott másik kettő, előkezelés előtt nagy mennyiségben jelen lévő fázis, az NiPS_3 és $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ is fokozatosan Ni_2P -vé alakul előredukálás (RED) vagy előszulfidálás (SUL) hatására. A modellvegyületek eredetileg igen kicsiny fajlagos felületei előszulfidálás hatására általában megnőnek (Ni_2P : 6 m^2/g -ról 17 m^2/g -ra, $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$: 24 m^2/g -ról 38 m^2/g -ra, 6.1. táblázat), de az előredukálás során csökkenhetnek is ($\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$: 24 m^2/g -ról 8 m^2/g -ra) a szinterelődés hatására [11].

Hőmérséklet programozott szulfidálással (Temperature Programmed Sulfidation, TPS) hasznos információ nyerhető katalizátorok redukálhatóságáról és szulfidálhatóságáról. A mintákat légköri nyomáson egyenletesen 1100 K körüli hőmérsékletre fűtöttem $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2/\text{Ar}$ elegyben és a hidrogén, valamint a kénhidrogén koncentrációját folyamatosan követtem egy hővezetőképességi (TCD) és egy ultraibolya (UV) detektorral. A katalitikus aktivitás szempontjából négy legígéretesebb modellvegyületet [Ni_2P , NiPS_3 , $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ és $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$] vizsgáltam meg ezzel a módszerrel [10, 12]. (Kísérleti problémák, a foszforvegyületek detektorokat zavaró hatása miatt csak kvalitatív eredményeket kaptam). Az Ni_2P 850 K-ig nem redukálódott és kénhidrogént sem vett fel. Ez összhangban van az XRD és EDAX eredményekkel. Az NiPS_3 923 K körül egyidejűleg hidrogént vett fel és kénhidrogént adott le. Ezek a csúcsok valószínűleg az NiPS_3 Ni_2P -vé és H_2S -sé alakulásának felelnek meg. Ez a reakció 15 bar nyomáson már 643 K-en végbemegy, ezért a reakció során a nyomás nagyon fontos paraméter. A nikkel-foszfát 400 K hőmérséklet közelében felvett egy kevés kénhidrogént, majd magasabb hőmérsékleten (900 K körül) kb. ugyanezt a mennyiséget leadta a $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ -höz hasonlóan: 400 K-en részlegesen szulfidált foszfátok keletkeznek, amelyek később Co_2P -vé ill. Ni_2P -vé bomlanak. Az $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ hidrogén felvétele 673 és 873 K között [$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ esetében 750 és 1050 K között] is valószínűleg a foszfátok redukációjával függ össze. Nagyobb nyomáson

(15 bar) az NiPS_3 -hoz hasonlóan ez a redukció is alacsonyabb hőmérsékleten, már 643 K alatt teljesen végbemegy Ni_2P -ig XRD eredményeink alapján [10, 12].

Kén (és esetleg oxigén) tartalmú vegyületekből ként nem tartalmazó vegyületek képződése $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ környezetben első látásra meglepőnek tűnik. Pontos termodinamikai adatok hiányában a reakciótermékek egyensúlyi parciális nyomásából számolva arra a következtetésre jutottunk, hogy a Co_9S_8 CoP-vé alakulási reakciója kénhidrogén tartalmú gázelegyenben a TPS mérések teljes hőmérséklettartományában termodinamikailag megengedett. A fordított reakció, tehát a CoP szulfidálása viszont elméletileg a TPS kísérletek időtartományát jóval túllépve mehetne csak végbe [10].

A modellvegyületek felületének kémiai állapotáról nyújtanak információt a röntgen fotoelektron spektrumok (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS). Az XPS kvázi felületi módszernek tekinthető, mert a fotoelektronok egynél több (2-3) felületi rétegből kilépve jutnak a detektorba. A 6.2. táblázatban a modellvegyületekben XPS-sel mért kötési energiákat és a relatív felületi atomarányokat mutatom be előkezelés nélkül és RED vagy SUL előkezelések után. A legtöbb esetben kétféle oxidációs számú felületi fém- vagy foszfor tartalmú iont különböztetünk meg a spektrumokban, de csak egyféle kéntartalmú ion, a szulfid (S^{2-}) ion sávja van jelen (foszfátot mindig, szulfátot csak az NiS spektrumában találtam). Legtöbbször az Ni^{2+} és PO_4^{3-} ionok adják az intenzívebb csúcsot (vastagabb betűvel kiemelve a 6.2. táblázatban), ami nagymértékű felületi oxidáltságot jelez, a vegyületek előállításánál tapasztaltakkal (lásd 6.1.1. fejezet) összhangban. Ezzel szemben szulfát ionhoz rendelhető sáv nincs a spektrumokban, ami azt jelenti, hogy a foszfor megvédi a ként az oxidációtól. Az Ni_2P és Ni_5P_4 foszfidokban a nem oxidált nikkel ion 0 és +2 oxidációs szám közötti ($\text{Ni}^{\delta+}$), a nem oxidált foszfor pedig közel elemi (P^0) állapotban van, ami valódi vegyület (nem amorf ötvözet, mint az Ni-P bevonatoknál (2.7. fejezet)) képződésére utal az XRD és EM eredményekkel összhangban. Az irodalom szerint [185, 186] a megfelelő kötési energiák a következők: $\text{Ni}^0=852,2$ eV, $\text{Ni}^{2+}=855,8$ eV, $\text{P}^0=130,1$ eV. Az NiP_2 spektrumában azért vannak csak Ni^{2+} és PO_4^{3-} sávok, mert ez a legnagyobb foszfor tartalmú foszfid a legérzékenyebb a levegő oxigénjére, amit előállítása során is láttunk. Az XPS-sel mért Ni/(Ni+P) arányok az Ni_2P , Ni_5P_4 , NiP_2 sorban a sztöchiometriával összhangban csökkennek (6.2. táblázat), de a felületi oxidáció miatt az irodalommal egyetértésben [123] felületi foszfát feldúsulást mutatnak. A Co_2P spektruma hasonló az Ni_2P spektrumához azzal a különbséggel, hogy előbbiben csak a Co^{2+} sávja jelenik meg, $\text{Co}^{\delta+}$ sáv viszont nincs. A foszfoszulfidok (NiPS_3 és CoPS_3) spektrumának fém sávjában az oxidált képződmény kevésbé intenzív, mint az eredeti összetevő ($\text{Ni}^{\delta+}$ vagy Co^0) és egy új „PS” sáv jelenik meg a P 2p-hez rendelt

6.2. táblázat Modellvegyületek XPS kötési energiái (eV) és felületi koncentráció arányai (Ni(Co)/X, S/X, X = Ni(Co)+P+S) előkezelés nélkül vagy előkezelések (RED vagy SUL) után [12]. Egy csúcson belül az intenzívebb sávot **kiemeltem**. Referencia jel: O 1s = 531.9 eV.

Vegyület	elő- kezelés	Ni (Co) 2p _{3/2}		P 2p		S ²⁻ 2p	Ni/X	S/X
		Ni ²⁺	Ni ^{δ+}	PO ₄ ³⁻	P ⁰ /”PS” ^a			
Ni ₂ P	nincs	857.1	853.1 ^v	133.9	129.7		0.56	
Ni ₅ P ₄	nincs	856.5	854.1	134.1	129.8		0.26	
NiP ₂	nincs	856.3		134.0			0.11	
NiPS ₃	nincs	858.8	853.9	134.2 ^v	131.3	161.9	0.12	0.57
Ni ₃ (PO ₄) ₂	nincs	857.0		133.9			0.46	
Ni ₃ (PO ₄) ₂	RED	857.1		134.1			0.33	
Ni ₂ P	SUL	856.7	852.6	134.2	129.4	162.0	0.24	0.03
NiPS ₃	SUL	856.9	853.5	134.1	129.7	162.3	0.33	0.14
Ni ₃ (PO ₄) ₂	SUL	856.8	852.8	134.3	129.8	161.7	0.30	0.09
		Co ²⁺	Co ⁰			Co/X		
Co ₂ P	nincs	782.4		133.9	129.8		0.59	
CoPS ₃	nincs		778.4	133.6	131.2 ^v	161.8	0.02	0.40
Co ₃ (PO ₄) ₂	nincs	782.6		134.1			0.47	
Co ₃ (PO ₄) ₂	RED	782.5		134.3			0.35	
CoPS ₃	SUL		777.6	133.5	128.2	161.4	0.16	0.34
Co ₃ (PO ₄) ₂	SUL	782.7	777.7	133.8 ^v	129.2		0.47	0

^aP⁰/”PS” elemi P vagy ”PS” vegyülethez rendelt sáv ^vváll

csúcspan. Az irodalom szerint [185] a Ph₃PS vegyületben a P 2p sáv kötési energiája 131,9 eV és mivel a foszfoszulfidok spektrumában mért megfelelő kötési energia 131,3 és 131,2 eV, az XRD és EM-EDAX eredményekkel összhangban kijelenthetem, hogy az NiPS₃ ill. CoPS₃

vegyületeket sikerült sztöchiometrikusan előállítanom. A foszfoszulfidok a foszfidoknál jobban ellenállnak a felületi oxidációnak és az NiPS_3 felületi $\text{S}/(\text{Ni}+\text{P}+\text{S})$ aránya a mérés hibáján belül sztöchiometrikusnak mondható. A foszfátok spektrumában csak az oxidált ionok sávjai jelennek meg és a spektrum előredukálás hatására alig változik. Az előszulfidálás hatására viszont drámai és nagyon hasonló változások történnek mindhárom vegyületcsoport spektrumában. A szulfidált nikkelt vegyületek spektrumában a sávok kötési energiái és a felületi atomarányok is hasonlóak, a két órás 673 K-en történő szulfidálás ellenére felületükön alig van egy kevés kén szulfid formájában (6.2. táblázat). A kobalt tartalmú vegyületek kevésbé egységesen viselkednek, de ez összefüggésben lehet azzal, hogy az XRD eredmények szerint kevésbé kristályosak és ezért valószínűleg kevésbé homogének nikkelt tartalmú megfelelőiknél, és a TPS eredmények tárgyalása során említettem, hogy a $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ nehezebben redukálható a nikkelt-foszfátnál [12].

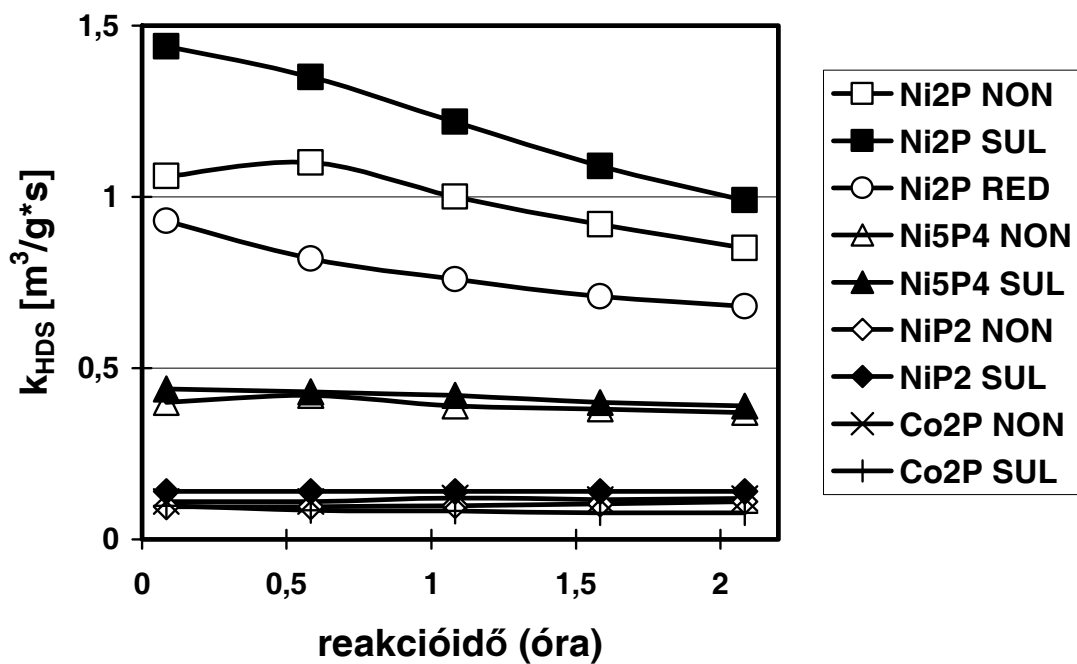
A modellvegyületek jellemzése során leírtakat összefoglalva megállapítom, hogy a kereskedelembe vásárolt (Co_2P , Ni_2P) és az általam előállított foszfid modellvegyületek közül csak a Co_2P , Ni_2P , Ni_5P_4 és NiP_2 bizonyult kristályosnak és ugyanakkor homogénnek is. A foszfoszulfidok vagy tiofoszfátok közül csak az NiPS_3 , CoPS_3 és CoPS vegyület bizonyult homogén és többé (NiPS_3) vagy kevésbé (CoPS_3 és CoPS) kristályos fázisnak. A két foszfát közül az $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ röntgenamorf, de az elektronmikroszkópos vizsgálatok szerint homogén vegyület, a kobalt-foszfát pedig kissé kristályos minta, de az előkezelések hatására amorffá válik és az EDAX mérések szerint Co_2P -vé alakul át a nikkelt-foszfáthoz képest erősebb körülmények között. A kobalt tartalmú vegyületek általában kevésbé kristályosak, homogének és ezért kevésbé jól jellemezhetők, mint nikkelt tartalmú megfelelőik. Előkezelések hatására a kezelés intenzitásának (nyomás, hőmérséklet, időtartam) függvényében mindegyik modellvegyület alacsony felületi kén tartalmú Ni_2P vagy Co_2P tömbi összetételű foszfiddá alakul át. $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ -ből kiindulva az előkezelés során némi Ni_5P_4 is kimutatható, de a végtermék mindig a porózus szerkezetű Ni_2P . Az NiPS_3 az egyetlen kristályos és homogén nikkelt-foszfoszulfid vegyület, de kénhidrogén kezelés hatására kristályos Ni_2P -vé alakul, közben felületi kén tartalma az eredeti érték negyedére csökken. A CoPS_3 nehezebben alakul át az előkezelések hatására, mint az NiPS_3 . A tiszta és homogén Ni_2P kémiai és fizikai is ellenáll a kénhidrogén kezelésnek. A modellvegyületek fajlagos felülete katalitikus szempontból nagyon kicsi és az előkezelések hatására sem változik meg jelentősen.

6.1.3. A modellvegyületek tiofén HDS és kinolin HDN katalitikus aktivitása

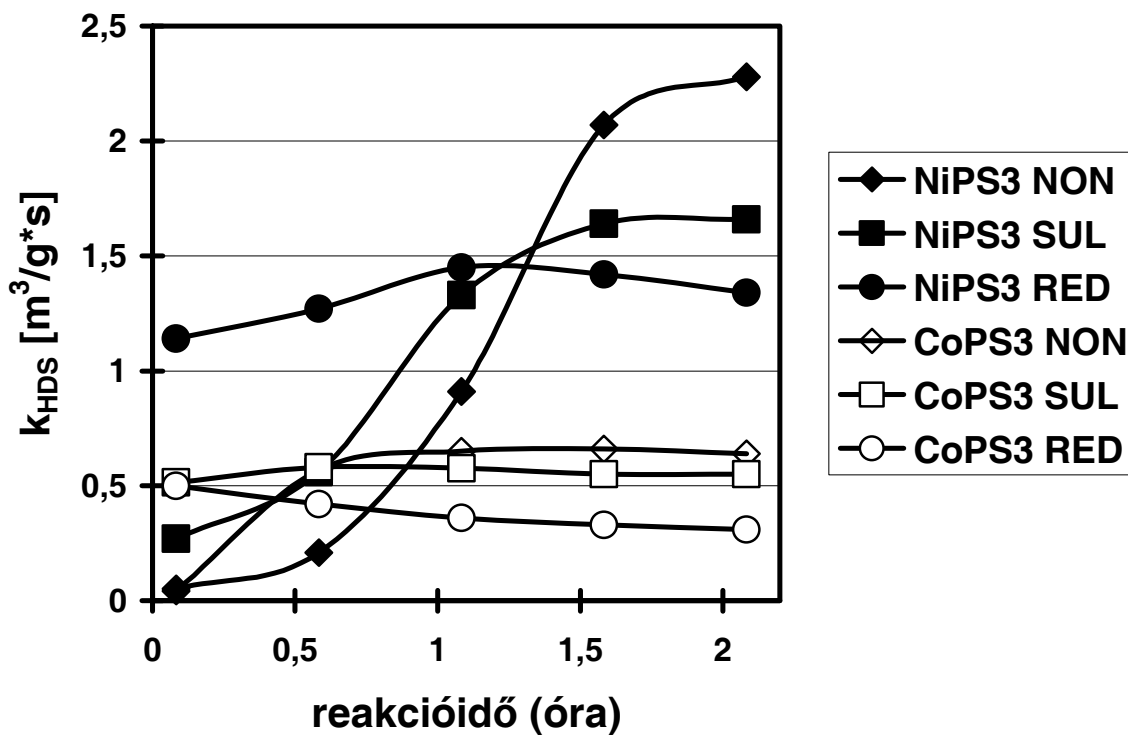
A 6.1.1. fejezetben leírt módon előállított modellvegyületek katalitikus aktivitását, ha a 6.1.2. fejezetben elvégzett vizsgálatok szerint homogénnek bizonyultak, az előző fejezet elején leírt előkezelések után tanulmányoztuk. A tiofén HDS aktivitásokat légköri nyomáson 673 K hőmérsékleten tiofén/hidrogén tartalmú gázáramban teszteltem egy átáramlásos katalitikus reaktorban. 20 mg elporított modellvegyületet 180 mg szilikagéllal összekevertem és egy 1 cm külső átmérőjű üvegcső reaktorba helyeztem. Ezt 6 K/perc sebességgel 673 K hőmérsékletre fűtöttem, ahol még 2 órán át előkezeltem a megfelelő gázáramban (Ar=NON, H₂=RED, 10 % H₂S/H₂=SUL). Ezt azután 50 ml/perc áramlási sebességű 4 tf% tiofén tartalmú hidrogénre váltottam és az ekkor lejátszódó HDS reakció termékeinek elegyét 5, 35, 65 és 125 perc reakcióidő után gázkromatográfiásan elemeztem (CP Sil 5-CB kapilláris oszlop, HP 5890A GC). A katalizátor aktivitását a tiofén konverzió vagy az elsőrendű reakciósebességi állandó (k_{HDS} [m³/g*s]) jellemzi az 5.1. egyenlet szerint. Fontos megjegyezni, hogy az előkezelések „in situ” történtek, de egyes minták (pl. NiP₂) levegőn történő heves reakciója miatt, a légmentes kamrából történő kivétel és az előkezelés megkezdése között levegővel érintkeztek, ezért összetételük megváltozhatott. Csak a kezdeti aktivitások (5 perc) reprodukálhatósága változott jelentősen (max. 50 %) a mérések során, az ezt követő aktivitások reprodukálhatósága 15 %-on belül volt [12].

A homogén foszfidok (6.1. ábra), az MePS₃ (Me = Ni, Co) összetételű foszfoszulfidok (6.2. ábra) és a foszfátok (6.3. ábra) tiofén HDS aktivitása a légköri nyomású előkezelések (NON, SUL vagy RED) után változatos képet mutat. Egy-két kivételtől eltekintve általában kijelenthetjük, hogy a nikkel tartalmú vegyületek mindig nagyobb katalitikus aktivitást mutatnak kobalt tartalmú megfelelőiknél. A reakciótermékek között mindegyik butén izomer előfordul, de bután és izobután nincs köztük. A krakktermékek (C₁-C₃ szénhidrogének) mennyisége a buténeknek kevesebb, mint 2 %-a. A bután hiánya a reakciótermékek között az irodalom szerint [138] nem meglepő, mivel Nozaki és Tokumi szerint a Co₂P/Al₂O₃ katalizátor a butadiént szelektíven buténekké hidrogénezi. Velük szemben nem találtam 2-butén felesleget az 1-buténhez képest a hordozómentes modellvegyületeken (köztük Co₂P-n) lejátszódó tiofén HDS reakció termékelegyében. Az 1-butén felesleg a butén izomerek 673 K-en számított termodinamikai összetételéhez képest minden esetben 2-3-szoros volt és ehhez képest enyhe *cisz*-2-butén többletet is mutatott, néhány hordozómentes CoMo katalizátorhoz hasonlóan [142].

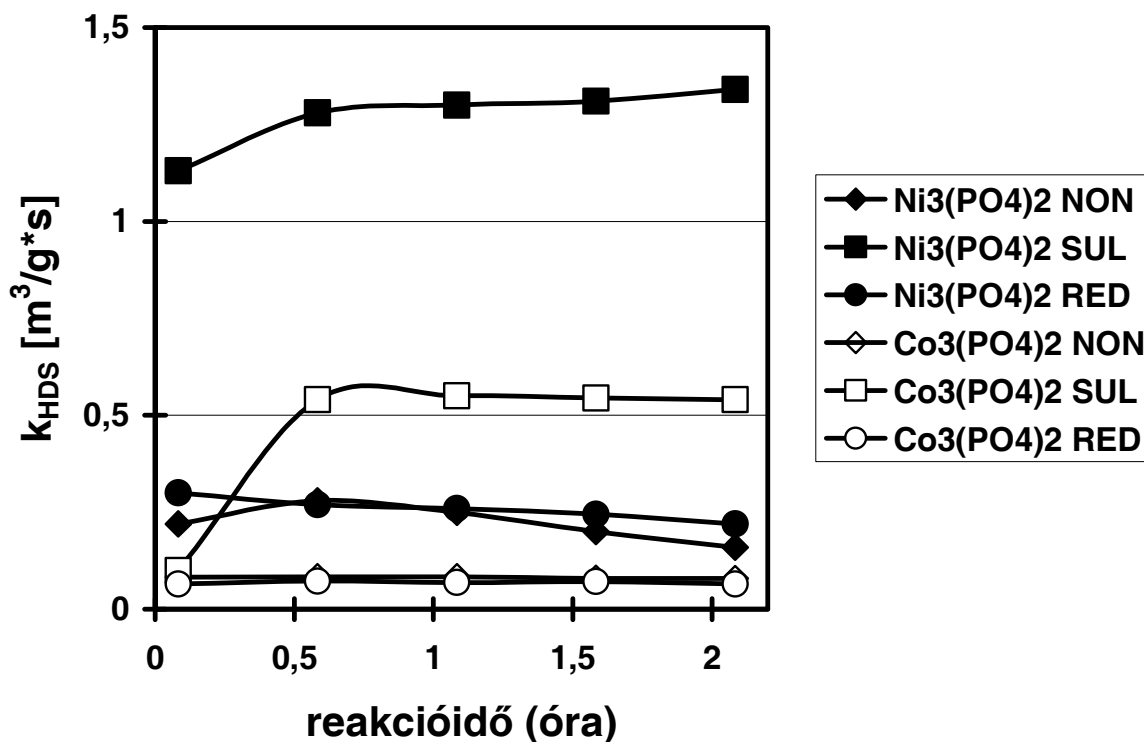
A foszfidok (6.1. ábra) HDS aktivitása az Ni/P aránnyal nő: az Ni₂P a legaktívabb, az Ni₅P₄ közepesen aktív, az NiP₂ és Co₂P gyakorlatilag inaktívak. Csak az Ni₂P aktivitása



6.1. ábra A foszfid modellvegyületek tiofén HDS aktivitása (k_{HDS}) légköri nyomáson végzett előkezelések (NON, RED, SUL) után [12].



6.2. ábra Az $NiPS_3$ és $CoPS_3$ foszfoszulfid modellvegyületek tiofén HDS aktivitása (k_{HDS}) légköri nyomáson végzett előkezelések (NON, RED, SUL) után [12].



6.3. ábra Az $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ és $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ foszfát modellvegyületek tiofén HDS aktivitása (k_{HDS}) légköri nyomáson végzett előkezelések (NON, RED, SUL) után [12].

változik az előkezelési körülmények változásával: a nem előkezelt (NON) mintához képest az előszulfidálás (SUL) gyengén aktiválja, az előredukálás (RED) pedig gyengén dezaktiválja ezt a foszfidot. Mindegyik foszfid aktivitása enyhén csökken a HDS reakció folyamán.

A foszfidokkal szemben a foszfoszulfidok (6.2. ábra) nagyon érzékenyek az előkezelési körülményekre. A leghatásosabb aktiváló ágens maga a tiofén tartalmú hidrogén reakcióelegy: a reakció végén a kezdetben legkevésbé aktív NON minták mutatják a legnagyobb aktivitást. A foszfidokhoz hasonlóan legtöbbször itt is a nikkel tartalmú vegyület aktívabb a kobalt tartalmúnál (legalábbis 1 óra reakcióidő után). Az eredeti foszfoszulfid modellvegyületek feltehetően túl sok ként tartalmaznak az optimális katalitikus aktivitást tekintve, mivel az előredukálás (RED) aktiválja őket. A NON minta enyhe szulfidálása (vagy redukálása) a reakció- (vagy termék-) eleggyel nagyobb aktivitáshoz vezet, mint az előszulfidálás (vagy előredukálás) a $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ szulfidáló ágenssel egy kezdeti aktiválási időszak után. Ez összhangban van az elektronmikroszkópos és XPS eredményeinkkel, mert a szulfidálás után a foszfoszulfidok XPS-sel vizsgált felületének kéntartalma negyedére csökkent (6.2. táblázat), de elektronmikroszkóppal kéntartalmú fázist nem találtunk (6.1. táblázat); az NiPS_3 ezek szerint tömbi Ni_2P -vé és H_2S -sé alakul át. Ezért nem tudok

egyetérteni Andreev és mtsai [140] méréseim elvégzése után közölt eredményeivel, miszerint az NiPS_3 aktív katalizátor lehet a tiofén HDS-ben, mert én azt állítom, hogy az alkalmazott reakciókörülmények (673 K, 1 bar) között a foszfoszulfidok tömbben foszfidokká (Ni_2P , Co_2P) alakulnak át (amit a legújabb eredmények [131] is alátámasztanak).

A két foszfát (6.3. ábra) csak előszulfidálás (és a $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ esetében 0,5 óra reakcióidő) után mutatott viszonylag nagy aktivitást, és ez az aktivitás a reakció előrehaladtával alig változott. Ez azt jelenti, hogy a foszfoszulfidokkal ellentétben a NON és RED módon előkezelt foszfát mintákat a reakció (termék) eleggyel történő szulfidálás (vagy redukálás) nem képes aktiválni. Ugyanakkor egy kismértékű redukció $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ -vel (amint azt a foszfátok esetében XPS-sel láttuk (6.2. táblázat)), elégséges viszonylag nagy aktivitás eléréséhez. Ezek a foszfátok hidrogénnel 800 K körül kezdenek el redukálódni, a redukció termékei pedig $\text{Co}_2\text{P} + \text{CoP}$ vagy $\text{Ni}_2\text{P} + \text{NiP}$ [115]. Termogravimetriás (TGA) méréseink szerint [10, 12] az $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ és $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ redukciója hidrogénnel légköri nyomáson 900 K körül ment végbe. Az $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ redukciója $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2/\text{Ar}$ -ban (TPS, 6.1.2. fejezet) alacsonyabb hőmérsékleten (673 K-en) kezdődött el, ezért jogosan tételezem fel, hogy a $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ hatásosabban képes a foszfátokat redukálni, mint a tiofén/hidrogén reakcióelegy.

Néhány modellvegyület (Ni_5P_4 , $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ és $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$) esetében a légköri nyomáson végzett tiofén HDS reakció előtt az előkezelést magasabb nyomáson is elvégeztük abból a célból, hogy megvizsgáljuk a magas fokú redukciónak vagy szulfidálásnak a katalitikus aktivitásra kifejtett hatását. Mindegyik vizsgált modellvegyület lassú dezaktiválódást mutatott a kísérletek során, ezért összehasonlításul a 2 óra reakcióidő után mért aktivitásokat mutatom be a 6.3. táblázatban.

Az Ni_5P_4 modellvegyület esetében RED15 és SUL15 előkezelések után hasonló aktivitásokat mértünk, amelyek valamivel kisebbek voltak a megfelelő légköri nyomáson végzett előkezelések után mért aktivitásoknál (6.3. táblázat). Az XRD eredmények alapján (6.1. táblázat) az Ni_5P_4 részlegesen átalakul Ni_2P -vé ezen előkezelések során. Ennek ellenére

6.3. táblázat Ni_5P_4 , $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ és $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ modellvegyületek 2 óra reakcióidő után mért HDS aktivitása [k_{HDS} , $\text{m}^3 \text{g}^{-1} \text{s}^{-1}$] különböző nyomásokon végzett előkezelések után [12].

	RED	RED5	RED10	RED15	SUL	SUL5	SUL10	SUL15
Ni_5P_4	0,36			0,25	0,39			0,23
$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$	0,22	0,39	0,42	0,55	1,34	0,39	0,32	0,48
$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$	0,07	0,29		0,36	0,54	0,36		0,31

aktivitáscsökkenést mértünk, amit valószínűleg a minta szinterelődése okozhatott.

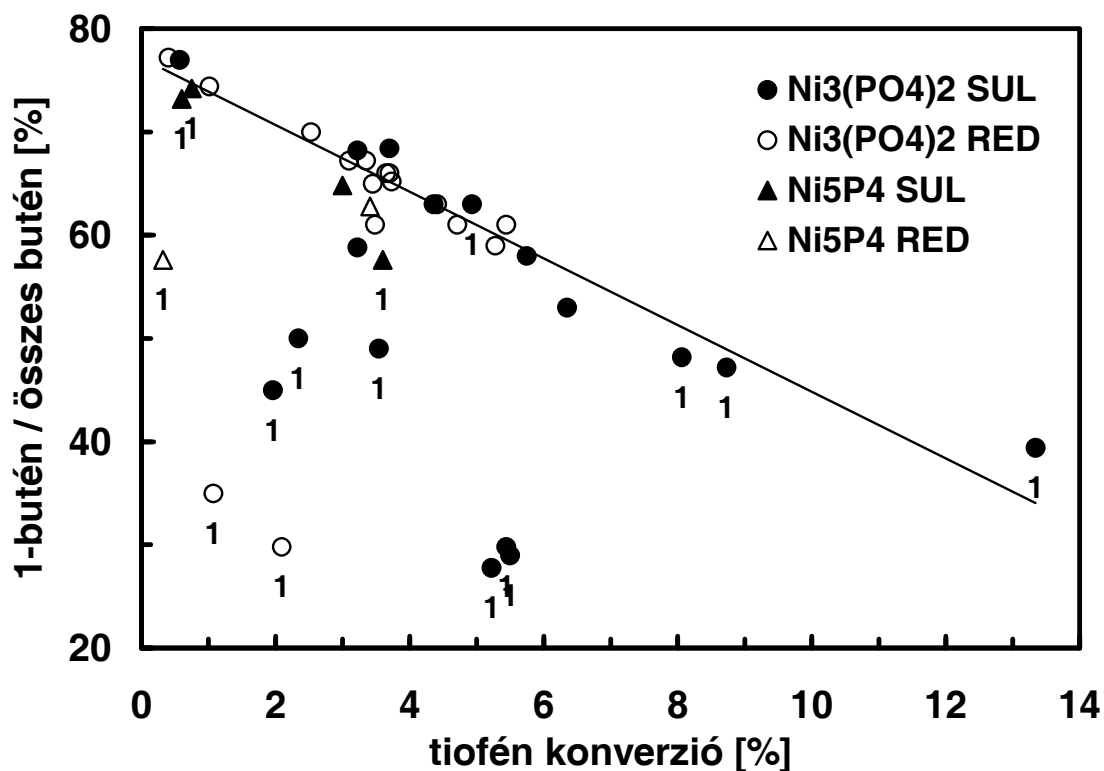
Az előredukált foszfátok HDS aktivitása fokozatosan nő az előkezelésnél alkalmazott nyomás növelésével (6.3. táblázat) az Ni_2P XRD-vel kimutatott növekvő mennyisége [10] miatt. Az előszulfidált foszfátok viszont a legnagyobb aktivitást a légköri nyomáson végzett (SUL) előkezelés után mutatták (6.3. táblázat), feltehetően a viszonylag nagy BET felület ($38 \text{ m}^2/\text{g}$ és $12 \text{ m}^2/\text{g}$, lásd 6.1. táblázat) és a SUL $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ mintán XRD-vel mért intenzív Ni_2P csúcsok miatt [10]. Az előszulfidálás nyomásának növelése a foszfátok aktivitására kedvezőtlenül hat, valószínűleg az Ni_2P szerkezetének szinterelődése miatt (a BET felület $11 \text{ m}^2/\text{g}$ -ra csökken, az Ni_2P XRD csúcsai csökkennek [10]).

A nagynyomáson előredukált és előszulfidált minták hasonló aktivitása (6.3. táblázat) azt mutatja, hogy ezek az előkezelések nem szulfidálást, hanem redukciót okoznak. Az XPS eredményekből nyilvánvaló, hogy a $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ egyáltalán nem szulfidálódik légköri nyomáson végzett szulfidálás során (6.2. táblázat, $\text{S}/\text{X}=0$), ezért a redukció foszfiddá a nagy HDS aktivitások elérése céljából fontosabbnak tűnik, mint a szulfidálódás.

Az előkezelés nyomásának hatása az aktivitásokon kívül a szelektivitásokban is jelentkezik: az 1-butén 2-buténekké történő átalakulása az előkezelés típusától függ. Az összes nagy nyomáson előkezelt $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ és Ni_5P_4 modellvegyület 1-butén szelektivitását a konverzió befolyásolja, mert ezek tiofén konverzió függvényében ábrázolt 1-butén szelektivitásai jó közelítéssel egy egyenesre esnek (6.4. ábra). A légköri nyomáson előkezelt katalizátorok 1-butén szelektivitásai (1-es indexszel jelölt pontok a 6.4. ábrán) ugyanis általában nem az említett egyenesre esnek, hanem jóval kisebbek a nagy nyomáson előkezelt minták szelektivitásainál. Valószínűleg egy (foszfid) fázis jelenléte okozza a tiofén konverzió függvényében mért lineáris 1-butén szelektivitásokat, az ilyen fázist nem tartalmazó katalizátorok kisebb szelektivitást mutatnak.

A modellvegyületek közül az Ni_2P , a foszfátok és a foszfoszulfidok kinolin HDN aktivitását egy átáramlásos rozsdamentes acélreaktorban mértük NON3, RED15 és SUL15 előkezelések után 30 bar nyomáson és 643 K hőmérsékleten kinolin/dimetildiszulfid/n-dekán elegyét hidrogénáramba injektálva. A katalitikus HDN aktivitásra jellemzőnek az 1. fejezetben leírtaknak megfelelően nem egyszerűen a kinolin (Q) konverzióját vettük, hanem a $\text{Q} + \text{THQ1}$ konverziók összegét, illetve a szénhidrogén hozamot 2-16 óra reakcióidők után [10, 11].

A tiofén HDS-hez hasonlóan a kobalt tartalmú modellvegyületek kisebb HDN aktivitást mutattak nikkel tartalmú megfelelőiknél (kivéve egyes esetekben a CoPS_3 -at 16 óra reakcióidő után). Kezdetben az NiPS_3 , 16 óra reakcióidő eltelte után az $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ kiindulási



6.4. ábra $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ és Ni_5P_4 modellvegyületek 1-butén szelektivitása (1-butén / összes butén) a tíofén konverzió függvényében (pontok index nélkül: előkezelés nagy nyomáson, pontok 1-es indexszel: előkezelés 1 bar nyomáson) [12].

összetételű modellvegyület mutatkozott a legaktívabbnak. A reakciókörülményektől függetlenül az NiPS_3 kezdeti állapotát kivéve a modellvegyületek nagyon hasonló szénhidrogén hozamokat mutattak [10, 11].

A modellvegyületek katalitikus aktivitásáról leírtakat összefoglalva megállapítható, hogy a nikkelt, foszfor (és esetleg kén) tartalmú vegyületek nagy tíofén HDS és kinolin HDN aktivitása elsősorban az eredetileg bennük levő, vagy az előkezelések ill. a katalitikus reakció során belőlük kialakuló alacsony felületi kéntartalmú Ni_2P fázisnak tulajdonítható. A kereskedelemről beszerezett Ni_2P modellvegyület viszonylag kis katalitikus aktivitása kis fajlagos felületének ($6 \text{ m}^2/\text{g}$) a következménye, ugyanakkor az alkalmazott előkezelések és reakciókörülmények között az Ni_2P nagy fizikai és kémiai stabilitást mutat. Az Ni_5P_4 inkább csak nagy nyomáson végzett előkezelések hatására képes Ni_2P -vé alakulni, de mérsékelt katalitikus aktivitása valószínűleg a szinterelődés miatt nem lesz jelentős. A foszfátok ($\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ és $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$) nagy nyomáson végzett előredukálás vagy légköri nyomású előszulfidálás hatására mutatják a legnagyobb aktivitást. Ennek az a magyarázata, hogy a kereskedelmi mintáénál ($6 \text{ m}^2/\text{g}$) nagyobb és a reakció körülményei között viszonylag stabilis

38 m²/g fajlagos felületű Ni₂P (ill. valószínűleg Co₂P) képződik belőlük. Az NiPS₃ modellvegyület eredeti formájában katalitikusan inaktív, de a foszfátokhoz képest enyhébb körülmények között, leghatékonyabban a tioféntartalmú hidrogén reakcióeleggyel aktiválható porózus szerkezetű Ni₂P-vé. (Az NiPS₃-ból képződött Ni₂P ugyan nagy kezdeti HDN aktivitást mutatott, de instabilisnak bizonyult, mivel gyorsan dezaktiválódott [10, 11].) Kén jelenléte (H₂S formájában) nem szükséges az Ni₃(PO₄)₂ és NiPS₃ aktiválásához, az csupán a kiindulási vegyület megfelelő redukcióját könnyíti meg, amit a hőmérsékletprogramozott szulfidálás (TPS) eredmények bizonyítanak. A kobalt tartalmú modellvegyületek aktivitása jóval kisebb nikkeltartalmú megfelelőiknél, valószínűleg a nikkelt kobaltnál nagyobb hidrogénező képessége miatt. Leginkább a Co₃(PO₄)₂ és a CoPS₃ mutatott érdemleges aktivitást azonos aktiválási körülmények között, mint nikkeltartalmú megfelelőik, ezért feltételezhető, hogy az aktív fázis a kobalt tartalmú vegyületekben is a Co₂P. Ennek ellenére a kereskedelemből beszerzett Co₂P gyakorlatilag inaktívnak mutatkozott.

6.2. Szilícium-dioxid hordozós Ni(-P) katalizátorok

6.2.1. Az Ni(-P)/SiO₂ katalizátorok előállítása

A katalizátorok előállításához egy Grace 332 szilícium-dioxid hordozót használtunk 125-425 µm részecsketartományban, 300 m²/g fajlagos felülettel és 1,6 cm³/g pórustérfogattal. A foszfort és a nikkelt konszekutív impregnálással vittük föl a hordozóra (NH₄)₂HPO₄ és Ni(NO₃)₂ oldatok formájában (A p_H-t ammóniával 9,5 ill. 11-12-re állítottuk be). Az impregnálási lépések után a katalizátorokat 383 K-en szárítottuk az éjszaka során. Végül a mintákat 2 óra hosszat 673 K hőmérsékleten levegőn kalcináltuk. A 6.3. táblázatban bemutatott katalizátorok elemi összetételét atomabszorpcióval (AAS) és a fotometrikus, ún. molibdénkéék módszerrel [187] határoztuk meg. A táblázatban látható, hogy a mért foszfor tartalom minden mintánál jóval (10-25 %-kal) kisebb a számítottnál, amit valószínűleg a kalcinálás során bekövetkező foszforvesztés okoz.

6.2.2. Az Ni(-P)/SiO₂ katalizátorok jellemzése XRD-vel és DOC-vel

A szilícium-dioxid hordozós katalizátorokat megvizsgáltuk röntgendiffrakcióval (XRD) RED, RED15, SUL vagy SUL15 előkezelések (lásd 6.1.2. fejezet első bekezdés) után és a tiofén HDS reakciót (6.2.3. fejezet) követően abból a célból, hogy megtaláljuk az aktív katalizátorban jelenlévő nikkeltartalmú fázisokat. A RED előkezelés után vizsgált minták kivételével az összes foszfor tartalmú katalizátorban kristályos Ni₂P fázist mutattunk ki. A

6.3. táblázat A kalcinált Ni(-P)/SiO₂ katalizátorok számított (szám.) és kísérletileg meghatározott (mért) nikkell és foszfor tartalma (m%), valamint Ni/P és P/(Ni+P) atomarányai (at/at).

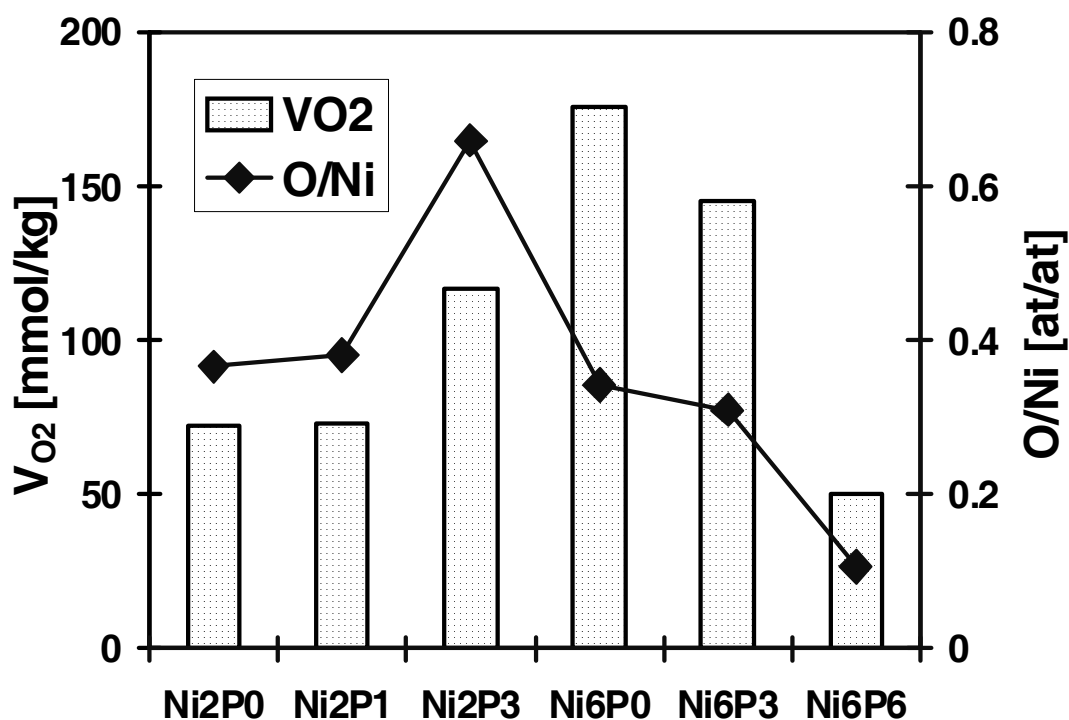
Katalizátor	m% Ni		m% P		Ni/P (at/at)		P/(Ni+P)	
	szám.	mért	szám.	mért	szám.	mért	szám.	mért
Ni(2)P(0)/SiO ₂	2,00	2,32	---	---	---	---	---	---
Ni(2)P(1)/SiO ₂	2,00	2,25	1,06	0,88	1 : 1	1 : 1,35	0,50	0,43
Ni(2)P(3)/SiO ₂	2,00	2,08	3,17	2,51	1 : 3	1 : 2,29	0,75	0,70
Ni(6)P(0)/SiO ₂	6,00	6,17	---	---	---	---	---	---
Ni(6)P(3)/SiO ₂	6,00	5,56	3,17	2,96	1 : 1	1 : 1,01	0,50	0,50
Ni(6)P(6)/SiO ₂	6,00	5,48	6,34	4,68	1 : 2	1 : 1,62	0,67	0,62

foszformentes Ni(6)P(0)/SiO₂ katalizátor diffraktogrammjában SUL15 előkezelés után a Ni₃S₂ összetételű nikkell-szulfid néhány nagyon gyenge és széles csúcsát találtuk meg. Ezzel szemben a foszfor tartalmú katalizátorok diffraktogrammaiban Ni₃S₂ csúcsokat nem tudtunk azonosítani feltehetően azért, mert a nikkell nagy része Ni₂P formájában van jelen [12].

A dinamikus oxigén kemisorpció (Dynamic Oxygen Chemisorption, DOC) módszere módot ad a katalizátoron levő (nikkell-) szulfid fázis diszperzitásának becslésére. Szulfidált Ni/Al₂O₃ katalizátorokon felületi nikkell atomonként egy oxigén atom kemisorbeálódik és az oxigénfogyás közvetlenül összefüggésbe hozható a tiofén HDS aktivitással az irodalom szerint [188]. Megpróbáltam több információt nyerni a szilícium-dioxid hordozós katalizátorokon levő Ni₃S₂ és Ni₂P mennyiségéről ezzel a módszerrel. A kereskedelembe beszerezett Ni₂P, friss (légköri nyomáson Ni₃(PO₄)₂ szulfidálásával előállított) Ni₂P és Ni₃S₂ (légköri nyomáson NiO szulfidálásával előállítva) referencia vegyületeken mértem dinamikus oxigén kemisorpciót. Az *in situ* előszulfidálást követően a mintákat 673 K-en 1 óra hosszát héliummal öblítettem, majd 333 K-re hűtöttem. Ezen a hőmérsékleten 10 impulzus oxigéntartalmú hélium gázelegyet bocsátottam át a katalizátoron. A reaktorból távozó oxigén impulzusokat hővezetőképességi (TCD) detektorral mértem, az oxigénfogyást (a felületen adszorbeált oxigén mennyiségét) a bemenő és kilépő impulzusok különbségének összegéből számoltam. A referencia mintákon elvégzett mérésekből kiderült, hogy az Ni₂P egységnyi fajlagos felületén kemisorbeált oxigén mennyisége elhanyagolható az Ni₃S₂ hasonló

menyiségéhez képest. Ezért az előszulfidált Ni(-P)/SiO₂ katalizátorokon kemisorbeált oxigén mennyiségét a relatív Ni₃S₂ fajlagos felület durva becslésének lehet tekinteni [12].

A 6.5. ábrán mutatom be a DOC mérések eredményeit a SUL Ni(-P)/SiO₂ katalizátorokon. A 2 m% Ni tartalmú katalizátorokon 1 m% P hozzáadásának nincs hatása a kemisorbeált oxigén mennyiségére (V_{O2}), a 3 m% P tartalmú (Ni2P3) katalizátoron ezzel szemben a V_{O2} mennyisége jelentősen nagyobb. Ezért az Ni₂P képződésének ellenére az Ni(2)P(X)/SiO₂ katalizátorok még jelentős mennyiségű Ni₃S₂-t is tartalmaznak. Az Ni(2)P(3)/SiO₂ esetében a foszfor még az Ni₃S₂ fázis diszperzitását is növelte. A 6 m%-os Ni sorozatban a kemisorbeált oxigén mennyisége a katalizátor tömegére vonatkoztatva (V_{O2}) a foszformentes és a 3 m% foszfort tartalmazó katalizátoron 2-3-szor nagyobb a 2 m%-os Ni sorozat megfelelő értékeinél, ezért az adszorbeált oxigén mennyisége egy nikkel atomra vonatkoztatva (O/Ni) eléggé hasonló a 2-2 katalizátoron (1.-2. és 4.-5. pontok a 6.5. ábrán). Ez azt jelenti, hogy a 4 katalizátoron (Ni2P0, Ni2P1, Ni6P0, Ni6P3) az Ni₃S₂ diszperzitása hasonló (0,31-0,38 O/Ni) az Al₂O₃ (0,40) és szén (0,37) hordozós katalizátorokon mért megfelelő diszperzitásokhoz [189, 190]. 6 m% foszfor hozzáadására viszont a V_{O2} érték jelentősen csökken. Valószínűleg ezen a katalizátoron a nikkel jóval nagyobb része van Ni₂P formájában, ennek ellenére a katalizátor túlterhelése [túl nagy aktív anyag (Ni, P, S) tartalma] miatt bekövetkező nagymértékű diszperzitáscsökkenés magyarázhatja ezt az eredményt.



6.5. ábra A kemisorbeált oxigén mennyisége egységnyi tömegű katalizátorra (V_{O2}) és 1 Ni atomra (O/Ni) vonatkoztatva a SUL Ni(-P)/SiO₂ katalizátorokon [12].

6.2.3. Az Ni(-P)/SiO₂ katalizátorok tiofén HDS és kinolin HDN aktivitása

A 6.3. táblázatban megadott összetételű Ni(-P)/SiO₂ katalizátorok tiofén HDS aktivitását mértem légköri nyomáson a 6.1.2. fejezet első bekezdésében leírt előkezelések közül SUL, SUL15, RED és RED15 előkezelések után. A kísérleti körülmények a 6.1.3. fejezet első bekezdésében leírtaktól csak abban különböztek, hogy 200 mg katalizátor mintát mértem be szilikagéles higítás nélkül. A reakciótermékek főleg butének voltak kevés C₁-C₃ szénhidrogén mellett, de a modellvegyületekkel ellentétben némi telített terméket (főleg n-butánt) is kaptam. Ezekből az adatokból elsőrendű hidrogénezési reakciósebességi állandót (k_{HYD}) számoltam. A kis n-bután koncentrációk miatt azonban a k_{HYD} értékek kevésbé pontosak a k_{HDS} értékeknél. A hordozós katalizátorok a hordozómentes modellvegyületektől eltérően gyorsan elérték egy stabilis aktivitási szintet, 0,5 - 2,5 óra reakcióidő alatt a k_{HDS} értékek kevesebb mint 5-10 % között változtak. Ezért a 2 óra reakcióidő után mért aktivitás (k_{HDS} és k_{HYD}) értékeket hasonlítom össze ezeken a katalizátorokon a 6.4. táblázatban [12].

A két foszformentes katalizátoron (Ni2P0 és Ni6P0) a légköri nyomáson végzett előkezelések (SUL, RED) után hasonló HDS aktivitásokat kaptam, ami még nikkel tartalmukkal is arányosnak mutatkozik (kb. háromszoros növekedés Ni2P0-ról Ni6P0-ra áttérve). Az előkezelés nyomásának 15 bar-ra növelése az 1 bar-os előkezeléshez képest alig növeli a HDS aktivitást. A foszfor tartalmú katalizátorok aktivitása SUL és RED15 előkezelések után a foszfortartalommal arányosan, vagy annál nagyobb mértékben növekszik

6.4. táblázat Az Ni(-P)/SiO₂ katalizátorok tiofén HDS (k_{HDS}) és hidrogénező (k_{HYD}) aktivitása 2 óra reakcióidő után SUL, SUL15, RED és RED15 előkezeléseket követően.

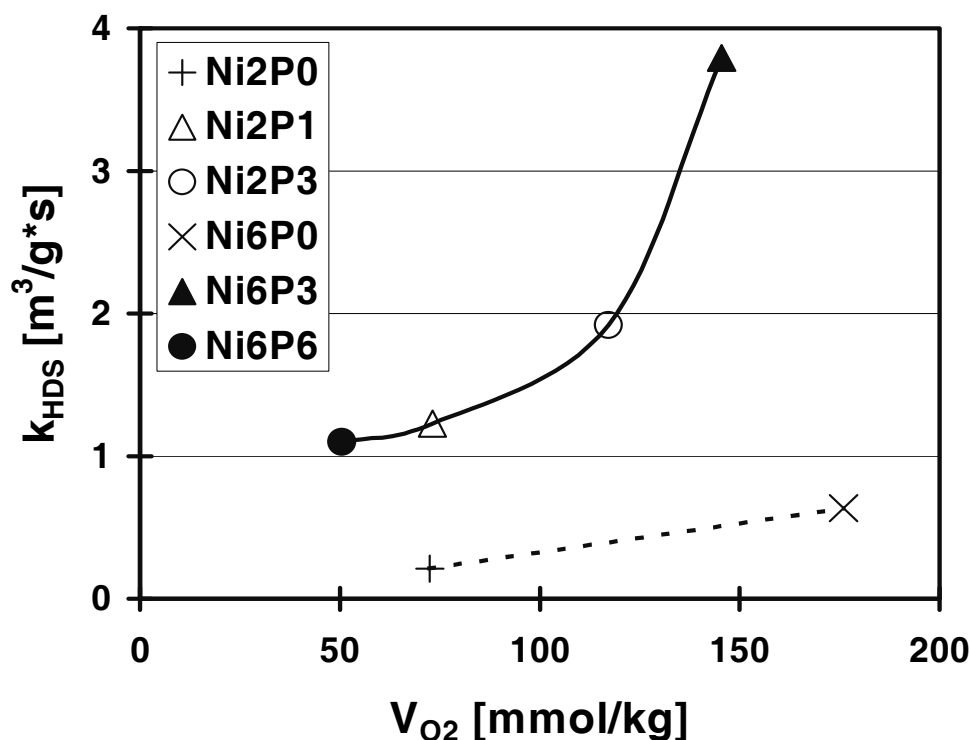
Katalizátor	k_{HDS} [m ³ g ⁻¹ s ⁻¹]				k_{HYD} [m ³ g ⁻¹ s ⁻¹]			
	SUL	SUL15	RED	RED15	SUL	SUL15	RED	RED15
Ni(2)P(0)/SiO ₂	0,21	0,32	0,18	0,19	0,95			
Ni(2)P(1)/SiO ₂	1,23	0,38	0,21	1,03	0,73			
Ni(2)P(3)/SiO ₂	1,92	0,61		2,19	0,03	0,82		0,17
Ni(6)P(0)/SiO ₂	0,64	0,88	0,44	0,63	0,07	1,01	0,07	0,10
Ni(6)P(3)/SiO ₂	3,79	0,93	0,21	1,95	0,23	1,04		0,16
Ni(6)P(6)/SiO ₂	1,10	0,76	0,11	2,99	0,01	0,80		0,22

(kivéve az Ni6P6 mintát). Az aktivitás növekedése a foszfortartalommal ennél jóval kisebb mértékű SUL15 előkezelést követően, sőt RED előkezelés után az aktivitás csökken a foszfor tartalommal a 6 m% Ni tartalmú katalizátorokon. Az Ni6P6 katalizátor aktivitása 2 óra reakcióidő után még nőtt; nyilván 2 óra szulfidálást követően a katalizátort a tiofén tartalmú reakcióelegy még tovább aktiválta. A RED és RED15 előredukálást kapott katalizátorok közötti nagy aktivitáskülönbség az XRD-vel kapott eredményekkel magyarázható: a HDS reakciót követő vizsgálat során Ni_2P -hez rendelhető csúcsokat azonosítottam a RED15 katalizátorok diffraktogrammjaiban, de ilyen csúcsokat nem találtam légköri nyomású előredukálás (RED) és a HDS reakció után. Az Ni(6)P(6)/ SiO_2 (röviden Ni6P6) katalizátor aktiválása viszonylag érélyes körülményeket igényel; valószínűleg ennek a legnagyobb aktív anyag tartalmú katalizátornak az előállítása, a viszonylag durva módszernek tekinthető impregnálás során a prekursor fázis kis diszperzitású lesz, amit viszonylag nehezen lehet redukálni (6.4. táblázat).

A katalizátorok hidrogénező aktivitását (6.4. táblázat) egyértelműen az előkezelés módja határozza meg: a k_{HYD} értéke a legnagyobb (és viszonylag hasonló az aktív anyag tartalomtól függetlenül) a SUL15 előkezelést kapott katalizátorokon, jóval kisebb (de a foszfor és nikkel tartalommal arányos) a RED15 és néhány SUL előkezelés után, a többi esetben a hidrogénező aktivitás értéke nagyon kicsi vagy túl kicsi ahhoz, hogy számítható legyen (az n-bután csúcs túl kicsi, vagy nem található a kromatogrammban).

Az 1-butén szelektivitások a hordozómentes modellvegyületekkel ellentétben nem függenek az előkezelés módjától, hanem nagyon hasonlóak, a termodinamikai egyensúlyi értéket (24 %) megközelítik az Ni(-P)/ SiO_2 katalizátorokon.

Érdemes összehasonlítani a légköri nyomáson előszulfidált katalizátorok HDS aktivitását (SUL, 6.4. táblázat) az oxigén kemisorpciósi eredményekkel (6.5. ábra): a SUL katalizátorok k_{HDS} aktivitását mutatom be a 6.6. ábrán a kemisorbeált oxigén mennyiségének (V_{O_2}) függvényében. A foszformentes katalizátorok (Ni2P0 és Ni6P0) aktivitása jóval kisebb, mint a többi katalizátoré és csak enyhén, de arányosan nő az Ni_3S_2 fajlagos felületének növekedésével (szaggatott egyenes vonal a 6.6. ábrán). Mivel az O/Ni arányok mindkét katalizátoron gyakorlatilag egyformák (0,366 és 0,343), ez azt jelenti, hogy a nikkel-szulfid eloszlása és diszperzitása közel egyforma a két mintán. Ezzel szemben a foszfor tartalmú katalizátorok k_{HDS} aktivitása a lineárisnál meredekebben nő a nikkel-szulfid diszperzitásával és nem megy át az origón (folytonos görbe vonal a 6.6. ábrán). Ez azt jelenti, hogy nem az Ni_3S_2 diszperzitása szabja meg a HDS aktivitást (bár bizonyos mértékben hozzájárul ahhoz), hanem egy sokkal aktívabb fázis (ezért nem az origóból indul a görbe), ami nyilvánvalóan az



6.6. ábra Az Ni(-P)/SiO₂ katalizátorok tiofén HDS aktivitása (k_{HDS}) SUL előkezelés és 2 óra reakcióidő után a DOC mérések során kemiszorbeált oxigén egységnyi tömegű katalizátorra vonatkoztatott mennyiségének (V_{O_2}) függvényében [12].

Ni₂P. Emlékeztetésül: az Ni₂P fázis azonosítható volt XRD-vel az összes foszfor tartalmú előszulfidált (és a HDS reakció után előredukált RED15) katalizátorban. Az Ni₂P koncentrációja és diszperzitása nem változik lineárisan a szilícium-dioxid hordozós katalizátorok nikkel- vagy foszfor tartalmával; valószínűleg ez legnagyobb a legaktívabb Ni6P3 és legkisebb a legkevésbé aktív Ni6P6 katalizátoron. Az Ni(6)P(6)/SiO₂ katalizátoron mért kis k_{HDS} és V_{O_2} értékeket a nikkel-szulfid és a nikkel-foszfid fázisok szinterelődése okozhatja.

Az eddig tárgyalt Ni-P(-S) modellvegyületeken és Ni-P/SiO₂ katalizátorokon kívül szénhordozós, SiO₂/Al₂O₃ hordozós és Al₂O₃ hordozós katalizátorokat is előállítottunk a nagynyomású kinolin HDN mérésekhez [10, 11]. A tiofén HDS-ben általam is vizsgált P/C előágyas *in situ* foszforbeviteli módszeren kívül foszfin/hidrogén (PH₃/H₂) vagy PH₃/H₂S/H₂ gázelegyekkel is bevittünk foszfort az említett hordozós katalizátorokba. A kinolin HDN aktivitásokat egy átáramlásos rozsdamentes acélreaktorban mértük a 6.1.3. fejezet első bekezdésében leírt nagynyomású előkezelések után 30 bar nyomáson és 643 K hőmérsékleten kinolin/dimetildiszulfid/n-dekán elegyét hidrogénáramba injektálva. A katalitikus HDN aktivitásra jellemzőnek az 1. fejezetben leírtaknak megfelelően nem egyszerűen a kinolin (Q)

konverzióját vettük, hanem a Q + THQ1 konverziók összegét illetve a szénhidrogén hozamot 2-16 óra reakcióidők után [10, 11].

A különböző hordozókon más-más előkezelés bizonyult a leghatékonyabbnak nagy HDN aktivitás eléréséhez, de foszfor hozzáadására mindegyik SiO_2 hordozós katalizátor aktivitása jelentősen nőtt (6.5. táblázat). A foszformentes Ni(2)P(0) ill. Ni(7)P(0) katalizátor aktivitásához képest az Ni(2)P(1) ill. Ni(7)P(5) katalizátor aktivitása a tízszeresére, ill. 4-5-szörösére nőtt. A foszfinos (PH_3) és a szénágyas (P/C) kezelés néha még hatékonyabbnak bizonyult. Egyes esetekben (pl. P/C + Ni(7)/SiO_2) a katalizátor kinolin HDN aktivitása még az ipari, foszfor tartalmú $\text{NiMoP/Al}_2\text{O}_3$ katalizátor aktivitását is meghaladta. Az Ni_2P fázis kialakulása a hordozós katalizátorokban is a szelektivitásokban mutatkozik meg [11]. Általában az mondható el, hogy a foszfornak csak viszonylag kis pozitív hatása van a tiofén HDS-ben, de ez a hatás sokkal erősebb a HDN reakciókban [2, 8].

Összefoglalásul megállapítom, hogy a szilícium-dioxid hordozót egyszerűen $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ és $\text{Ni(NO}_3)_2$ vizes oldataival impregnálva olyan katalizátor prekursorokat állítottam elő, amelyekben a nikkelt (legalábbis részben) közvetlen kontaktusba került a foszforral. A prekursor szulfidálása során nikkelt-szulfid (Ni_3S_2 és esetleg NiS) és XRD-vel azonosított nikkelt-foszfid (Ni_2P) képződött. Az SiO_2 hordozós katalizátorok a legnagyobb tiofén HDS aktivitást légköri nyomáson végzett szulfidálás után mutatták; a nagynyomású szulfidálás csökkentette az aktivitást, bár Ni_2P fázis még ilyenkor is képződött. Valószínűleg az Ni_2P diszperzitásában és koncentrációjában jelentkező eltérések okozták ezt a jelenséget. (A kinolin HDN esetében minden előkezelés nagynyomáson történt.) A tiszta hidrogénnel végzett nagynyomású aktiválás is eredményes volt. A dinamikus oxigén kemisorpciók (DOC) mérések tanúsága szerint a szulfidált foszformentes katalizátorok tiofén HDS aktivitása a nikkelt-szulfid fajlagos felületével arányosan növekszik. Az Ni_2P tartalmú katalizátorok aktivitása viszont a nikkelt-szulfid fajlagos felületének növekedésénél sokkal jelentősebben nő, ami azt mutatja, hogy az Ni_2P valóban egy nagyon aktív vegyület a tiofén HDS és kinolin HDN katalitikus reakcióban.

6.5. táblázat SiO_2 hordozós katalizátorok és egy ipari $\text{NiMoP/Al}_2\text{O}_3$ katalizátor kinolin HDN aktivitása szénhidrogén hozamban (%) kifejezve [11].

reakcióidő	Ni(2)P(0)	Ni(2)P(1)	$\text{PH}_3 + \text{Ni(2)}$	Ni(7)P(0)	Ni(7)P(5)	P/C+ Ni(7)	NiMoP
2-5 óra	4	43,6	70	18,7	73,3	70,5	70,9
16-22 óra	3,6	34,4	39,7	13,8	61,6	87,5	55

6.3. SBA-15 és CMK-5 hordozós nikkel-foszfid katalizátorok

Újfajta, nagy fajlagos felületű és pórusméretű katalizátor hordozókra van szükség aktívabb és szelektívebb finomító hidrogénező katalizátorok kifejlesztéséhez. Mivel foszfid katalizátorokhoz legjobb hordozónak a kémiaiilag semleges, kationokat nem tartalmazó szilícium-dioxid bizonyult, alumínium atomokat nem tartalmazó mezopórusos szilikátokat, vagy a szintén semleges szénhordozós anyagokat kell kipróbálni hordozóként.

Ilyen kémiaiilag semleges anyag a 2.5. fejezetben már említett SBA-15 mezopórusos szilikát, ami tipikusan 5-9 nm átmérőjű kétdimenziós csatornák hexagonálisan elrendezett kötegeiből épül fel és kristályrácsa 1173-1273 K hőmérsékletig stabilis [98, 191]. Szénhordozóként az SBA-15 templát komplementerét, a CMK-5 grafitvázis nanocsövet próbáltuk ki. A CMK-5 olyan szénatomokból felépülő anyag, ami 6 nm belső- és 9 nm külső egységes átmérőjű csövek hexagonálisan elrendezett kötegeiből áll [192, 193].

6.3.1. Az Ni-P/SBA-15 és Ni-P/CMK-5 katalizátorok előállítás

Az SBA-15 és CMK-5 hordozókat R. Ryoo és mtsai [98, 192] állították elő. A katalizátor prekursorokat (oxidforma) úgy állítottuk elő, hogy nikkel-nitrát és ammónium-dihidrogén-foszfát sztöchiometrikus mennyiségét vízben feloldottuk és a hordozókat a közös oldattal impregnáltuk, figyelembe véve a hordozók pórustérfogatát (szárazra oltás [incipient wetness] technika). A 3. fejezetben már tárgyaltam, hogy a foszfid katalizátorok optimális aktív fázis tartalma, az impregnálásnál alkalmazott kezdeti P/Ni arányok és az előkezelési körülmények is vitatottak az irodalomban. Ezért 10, 20 és 30 m% számított Ni_2P tartalmú SBA-15 hordozós katalizátorokat készítettünk és a 20 m% aktív fázis tartalmú sorozaton belül a kezdeti P/Ni atomarányokat 0.5-re (Ni_2P összetételre számítva sztöchiometrikus, S), 0,8-ra (foszfor felesleg [excess], E), vagy 2-re (nagy foszfor felesleg [high excess], H) állítottuk be az impregnáló oldatokban. Az így készült S, E és H prekursorok egyik részét 773 K-en levegőáramban kalcináltam, másik részét csak beszárítottam és kalcinálást nem alkalmaztam. A 10, 20 és 30 m% Ni_2P tartalmú prekursorokat sem kalcináltam. (A 2.1. fejezetben említettem, hogy hagyományos SiO_2 hordozós katalizátorok esetében is ajánlott a kalcinálás elhagyása.) CMK-5 hordozós S, E és H összetételű prekursorokat is készítettem és mivel a hordozó szénatomokból épül fel, természetesen nem kalcináltam a prekursorokat.

A prekursorokat redukcióval aktiváltuk hidrogénáramban 873 K hőmérsékleten, ill. a 10, 20 és 30 m% Ni_2P tartalmú prekursorokat ún. „enyhe” körülmények között 773 K-en redukáltuk. Az „enyhe” redukciós körülményeket azért próbáltuk ki, mert minél alacsonyabb hőmérsékleten kezeljük a katalizátorokat, annál nagyobb lesz a diszperzitás [57]. A redukciót

1 órás passziválás követte 1 tf% oxigéntartalmú nitrogén gázáramban. Erre azért van szükség, mert a passziválással kialakított felületi oxidréteg megvédi a tömbben lévő foszfid fázist a visszaoxidálódástól a levegőn történő tárolás közben [55]. A katalizátorok előállításának és jellemzésének részletei az eredeti közleményekben találhatók [194, 195, 196].

A négyféle katalizátor sorozat többféle később tárgyalta fizikokémiai paraméterrel a 6.6. táblázatban látható. A katalizátorokat a hordozó kódjával (SBA vagy CMK) jelölöm, ezt zárójelben egy C betű követi, ha kalcinálás történt. Utána vagy a számított aktív fázis tartalom (10, 20, vagy 30, ekkor „enyhe” körülmények között, 773 K-en történt a redukció) következik, vagy alsó indexben a kezdeti P/Ni arányokat (H, E, vagy S) jelölöm, mivel utóbbi esetben mindig 20 m% a számított aktív fázis tartalom (és 873 K-en történt a redukció).

6.3.2. Az Ni-P/SBA-15 és Ni-P/CMK-5 katalizátorok jellemzése

A katalizátorok BET módszerrel mért fajlagos felülete (6.6. táblázat) jelentősen csökkent a hordozók fajlagos felületéhez (CMK-5: 2000 m²/g, SBA-15: 701 m²/g) képest. A CMK-5 hordozós mintákban a csökkenés mértéke nem függ a kezdeti P/Ni arányoktól és a fajlagos felületek egy viszonylag szűk tartományban változnak (768-809 m²/g). Az SBA-15 hordozós katalizátorokban viszont minél nagyobb a kezdeti P/Ni arány [0,5 (S), 0,8 (E), 2 (H)], vagy a számított aktív fázis tartalom (10, 20, 30), annál kisebb a mért fajlagos felület. Ez a fontos eltérés a kétféle hordozós katalizátor között azzal magyarázható, hogy a szénhordozós mintákban a kezdetben fölöslegben lévő foszfor a katalizátor aktiválása során eltávozik (a mért P/Ni mólarány 0,5-nél kisebb), az SBA(C)_H (0,73) és SBA_H (0,88) katalizátorokban viszont megmarad a fölöslegben lévő foszfor egy része (6.6. táblázat).

A fajlagos felületek fokozatos csökkenése mellett az SBA-15 hordozós minták teljes pórustérfogata is arányosan csökken a növekvő kezdeti P/Ni aránnyal (0,49-0,43-0,27) és a növekvő aktív fázis tartalommal (0,80-0,49-0,37). Ez azt valószínűsíti, hogy mind a fölöslegben maradt foszfor, mind a képződő nikkel-foszfid aktív fázis legalább részlegesen a pórusokon belül helyezkedik el. Ezt a feltevést megerősítik, ugyanakkor a pórusok részleges eltömődését is jelzik a növekvő foszfortartalommal fokozatosan szélesedő nitrogén adszorpció-deszorpció izoterma hiszterézis görbék és az izotermákból számított egyre kevésbé homogén pórusméreteloszlási görbék [195]. A mezopórusok átlagos átmérője 7 nm volt az SBA-15 hordozós katalizátorokban a foszfor- és aktív fázis tartalomtól függetlenül.

Hőmérsékletprogramozott redukcióval (Temperature Programmed Reduction, TPR) követtük az SBA-15 hordozós prekursorok redukciója során lejátszódó folyamatokat. A TPR görbéken [195] a hőmérséklet emelkedésével az első csúcs 600 K körül jelentkezik, ami a

6.6. táblázat Az SBA-15 (SBA) és CMK-5 (CMK) hordozós foszfid katalizátorok fizikokémiai jellemzői: BET fajlagos felület (S_{BET}), teljes pórustérfogat ($P_{\text{térf}}$), ICP-vel (inductively coupled plasma) vagy AAS-sal (atomic absorption spectroscopy) mért Ni és P tartalom és P/Ni mólarány, XRD-vel azonosított kristályos fázisok, XRD sávszélességből számított krisztallitméret (d_{XRD}), ^{31}P NMR-rel azonosított fázisok, kemisorbeálódott CO mennyisége (n_{CO}) és a d_{XRD} -ből számított felületi helyek koncentrációja (n_{XRD}).

Katali- zátor	S_{BET} (m^2/g)	$P_{\text{térf}}$ (cm^3/g)	Ni (m%)	P (m%)	P/Ni arány	XRD fázis	d_{XRD} (nm)	NMR fázis	n_{CO} $\mu\text{mol/g}$	n_{XRD} $\mu\text{mol/g}$
CMK _H	768		14,8	3,5	0,45	Ni ₂ P	20	Ni ₂ P		
CMK _E	794		15,6	2,5	0,31	Ni ₂ P	25	Ni ₂ P		
CMK _S	809		15,7	3,1	0,38	Ni ₂ P + Ni ₁₂ P ₅	25 + 25	Ni ₂ P + Ni ₁₂ P ₅		
SBA(C) _H	208		11,0	4,2	0,73	Ni ₂ P	11 + 200	Ni ₂ P + PO ₄ ³⁻		
SBA(C) _E	339		11,5	2,8	0,46	Ni ₂ P	15	Ni ₂ P + PO ₄ ³⁻		
SBA(C) _S	466		12,1	2,1	0,32	Ni ₁₂ P ₅	20	Ni ₁₂ P ₅		
SBA _H	223	0,27	11,1	5,2	0,88	Ni ₂ P	41	Ni ₂ P + PO ₄ ³⁻	12	49
SBA _E	364	0,43	11,3	2,5	0,42	Ni ₂ P + Ni ₁₂ P ₅	8 (Ni ₂ P)	Ni ₂ P + Ni ₁₂ P ₅ + PO ₄ ³⁻	17	-
SBA _S	454	0,49	12,3	2,0	0,31	Ni ₁₂ P ₅	17	Ni ₁₂ P ₅	144	131
SBA10	560	0,80			0,63	Ni ₁₂ P ₅ *		Ni ₁₂ P ₅ *		
SBA20	415	0,49			0,49	Ni + Ni ₃ P		Ni ₃ P	180	
SBA30	347	0,37			0,39	Ni ₂ P + Ni ₁₂ P ₅		Ni ₂ P + Ni ₁₂ P ₅ + PO ₄ ^{3-*}	250	

* nagyon gyenge, alig észrevehető jel.

nikkel-oxidok fém nikkellé történő redukciójához rendelhető [197]. A második redukciós folyamat 823 K hőmérsékleten a nikkel-foszfidok képződésének felel meg [197], de csak a

sztoichiometrikus összetételű prekursorok TPR görbájén jelentkezik különálló sávként, az SBA_E katalizátor TPR görbájén csak vállként jelenik meg, az SBA_H minta görbájén pedig alig mutatható ki [195]. Mindhárom (SBA_S, SBA_E, SBA_H) prekursor TPR görbájén [195] a hőmérsékletmérés felső határán (940 K) vagy valamivel előbb (SBA_H: 933 K) megjelenik egy harmadik jel is, ami valószínűleg a feleslegben lévő foszfát redukciójának felel meg.

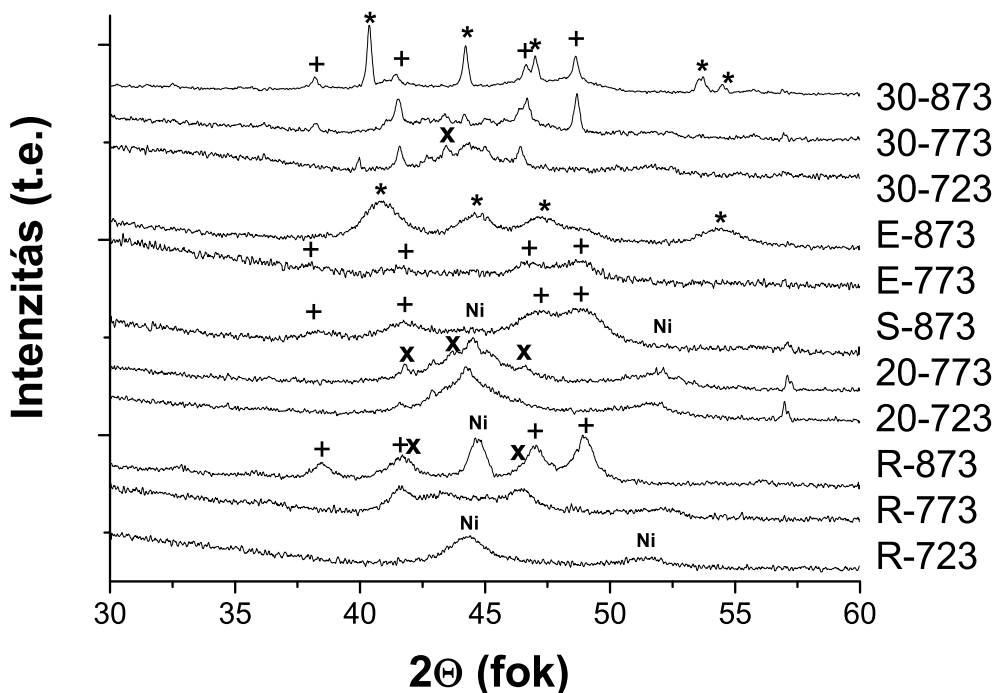
Röntgendiffrakcióval (XRD) és ³¹P NMR spektroszkópiával azonosítottuk a redukció során létrejövő különböző fázisokat [194, 195]. Kiszögű XRD-vel bizonyítottuk, hogy az SBA-15 hordozós katalizátorok megőrzik a hordozó eredeti rendezett szerkezetét az alkalmazott aktiválási körülmények között [195]. A passzívált katalizátorok nagyszögű röntgendiffraktogrammjaiban és ³¹P NMR spektrumaiban a 6.6. táblázatban megadott kristályos (XRD), vagy annál kisebb rendezettségű, nem kristályos (NMR) fázisokat azonosítottuk. Figyelemreméltó, hogy a két független módszerrel teljesen azonos nikkel-foszfid fázisokat mutattunk ki, és a redukció során megmaradt foszfátokat csak NMR-rel tudtuk azonosítani, tehát a foszfidok kristályos, a foszfátok pedig nem kristályos anyagok. Bizonyítást nyert, hogy az ICP-vel és AAS-sal mért összetételnek (P/Ni molarány) megfelelően a CMK-5 szénhordozós katalizátorokból teljes mértékben eltávoznak a foszfátok a redukciós folyamatban. Az SBA30 katalizátor kivételével (ahol csak foszfát nyomok voltak), csak a foszfor felesleggel rendelkező prekursorokból készített SBA-15 hordozós katalizátorokban tudunk NMR-rel foszfátokat kimutatni, ami lényegében megegyezett a TPR görbékből levont következtetésekkel. A megfelelő minőségű (kevésbé zajos) röntgendiffraktogrammból krisztallitméreteket számoltunk az ún. Scherrer-egyenlettel [198]. A szénhordozós katalizátorokban kimutatott Ni₂P és Ni₁₂P₅ krisztallitok átmérője a fázis minőségétől és a kiindulási foszforfeleslegtől függetlenül 20-25 nm volt. Az SBA-15 hordozós katalizátorokban a mezopórusok 7 nm-es átmérőjénél jóval nagyobb krisztallitméretet számoltunk és a nagy kiindulási foszforfelesleggel rendelkező (H) katalizátorokban nagyobb értékeket találtunk, mint a többi katalizátorban. Figyelemreméltó, hogy az SBA_E és SBA(C)_H katalizátorok nagyon zajos XRD görbéiből 8 és 11 nm átmérőjű Ni₂P fázisokat számoltunk, amivel a mérési és számolási hibákat figyelembe véve valószínűleg a 7 nm átlagos átmérőjű mezopórusok belsejében elhelyezkedő aktív fázist azonosítottuk.

A passzívált katalizátorok morfológiáját és részecskeméretét transzmissziós elektronmikroszkópiával (TEM) tanulmányoztuk [194, 195]. A CMK-5 és SBA-15 hordozós katalizátorok között nincs lényeges különbség. A részecskék aggregátumot alkotnak mindkét hordozón. A részecskék mérete 3 és 25 nm között mozog, ami jó egyezést mutat az Ni₂P/SiO₂

katalizátorokon mért 5-30 nm-es részecskemérettel [54, 57]. A nagyobb aggregátumok a hordozó külső felületén, a kisebb részecskék pedig a mezopórusokban helyezkednek el. A TEM képeken látható [194, 195] nagy (25 nm-es) részecskék jó egyezést mutatnak az XRD eredményekből számolt 17-41 nm-es részecskeméretekkkel (6.6. táblázat).

Mivel a kalcinálásnak sem a 6.6. táblázatban bemutatott fizikokémiai tulajdonságokra, sem a következő fejezetben tárgyalt katalitikus aktivitásokra nem volt lényeges hatása, ezért a kalcinált katalizátorokat (SBA(C)_{H} , SBA(C)_{E} , SBA(C)_{S}) nem vizsgáltuk további módszerekkel. A CMK-5 hordozós mintákat sem tanulmányoztuk további fizikokémiai módszerekkel, mert nem bizonyultak kiemelkedően aktív katalizátoroknak (6.3.3. fejezet).

Az aktiválás (redukció) folyamatát részletesen tanulmányoztuk ún. *in situ* XRD mérésekkel. A katalizátor prekursorát egy áramlós cellában hidrogénáramban szobahőmérsékletre 873 K-re fűtöttük, majd ismét szobahőmérsékletre hűtöttük és közben 723, 773, 823 és 873 K-en, végül a hűtés után egy órán át állandó hőmérsékleten tartottuk, közben megmértük a minta röntgendiffraktogramját [195]. Néhány válogatott mérési eredményt mutatok be a 6.7. ábrán. Egy 20 m% aktív fázis tartalmú $\text{Ni}_2\text{P/SiO}_2$ referencia



6.7. ábra Az SBA30 (30), SBA_{E} (E), SBA_{S} (S) és SBA20 (20) prekursorok, valamint egy 20 m% aktív anyag tartalmú $\text{Ni}_2\text{P/SiO}_2$ referencia katalizátor (R) prekursorjának TPR alatt mért *in situ* röntgendiffraktogramjai (az utolsó 3 számjegy a hőmérsékletet adja meg K-ben). Fázisok jellemző vonalai: fém nikkell (Ni), Ni_3P (X), Ni_{12}P_5 (+), Ni_2P (*).

katalizátor prekursorjának 723 K hőmérsékleten készült diffraktogrammjában (R-723) csak a fém nikkellhez rendelhető két legjellemzőbb vonal jelenik meg. 50 K-el magasabb hőmérsékleten (R-773) a fém nikkell sávjai még jelen vannak, de itt Ni_3P -hez rendelhető a két legintenzívebb jel. A legmagasabb hőmérsékleten (R-873) a legintenzívebb sáv ismét a fém nikkell sávja, ugyanakkor az Ni_{12}P_5 fázis négy legjellemzőbb vonala is megjelenik. A redukció kezdetét tehát a fém nikkell fázis megjelenése jelzi és a folyamat az Ni_3P fázison keresztül az Ni_{12}P_5 és fém Ni fázisok megjelenésével fejeződik be, de Ni_2P képződését nem detektáltuk. Az SBA20 prekursor diffraktogrammjában mindkét hőmérsékleten (20-723 és 20-773) a fém nikkell és az Ni_3P vonalait mutatja, az SBA_S minta görbéjén (S-873) viszont kizárólag az Ni_{12}P_5 sávjai észlelhetők. Az SBA_E prekursor redukciója során előbb az Ni_{12}P_5 keletkezik (E-773), majd e fázis mellett az Ni_2P lesz a domináns vegyület a redukció befejező hőmérsékletén (E-873). Az SBA30 esetében mind a négy másik fázis előfordul a redukció során: Ni és Ni_3P (30-723), majd Ni_{12}P_5 is (30-773), végül Ni_2P mellett Ni_{12}P_5 és nagyon kevés fém Ni is megjelenik (30-823). A katalizátor prekursorok tehát a referencia mintához ($\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$) hasonlóan a fém Ni, Ni_3P , Ni_{12}P_5 , Ni_2P sorrendben redukálódnak, de a sztöchiometrikus (S) kezdeti összetételű minták (és az $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ referencia) még 873 K hőmérsékleten sem redukálódnak Ni_2P -ig, sőt az SBA20 prekursor 773 K-en az Ni_{12}P_5 fázisig sem jut el. A CMK-5 hordozós- és az SBA_E és SBA_H prekursorok *in situ* redukciója során viszont fém Ni és Ni_3P fázisokat nem tudtunk kimutatni [195]. A nagy kezdeti foszfor felesleggel rendelkező (H) prekursorok redukciója során csak Ni_2P fázist találtunk, az (E) és (S) prekursorok redukciója alatt pedig az Ni_{12}P_5 és Ni_2P fázisokat azonosítottuk.

A felületi Ni fématomok számát CO kemisorpciós mérésekkel megítélva [195] a katalizátorok aktív foszfid helyeinek száma megbecsülhető [56]. A mérések eredményét (n_{CO}) a 6.6. táblázatban mutatom be. Az aktív helyek sűrűsége az SBA_S , SBA20 és SBA30 katalizátorokra 144, 180 és 250 $\mu\text{mol/g}$ -nak adódott, ami jóval nagyobb az irodalomban $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ katalizátorokra kapott legnagyobb (49 $\mu\text{mol/g}$) értéknél [56]. Az SBA_H (12 $\mu\text{mol/g}$) és SBA_E (17 $\mu\text{mol/g}$) katalizátorokra kapott jóval kisebb CO adszorpciós kapacitások viszont arra utalnak, hogy ezeknek a katalizátoroknak a felületét a feleslegben maradt foszfátok blokkolják, ami összhangban van az NMR és TEM módszerekkel kapott eredményeinkkel. Mivel az SBA20 katalizátorok felületén nagyobb az aktív helyek száma, mint az SBA_S katalizátorokon, bebizonyítottuk, hogy az „enyhe” (100 K-el alacsonyabb hőmérsékletű) redukció valóban nagyobb diszperzitást eredményez. Foszfátok jelenléte esetén a CO kemisorpcióból számított krisztallitméretek nem megbízhatók az irodalom szerint [57]. A Scherrer-egyenlettel számított krisztallitméretekéből (d_{XRD}) az irodalomban leírt módszerrel

[56] kiszámítottam a felületi helyek koncentrációját (n_{XRD}) és az SBA_H katalizátorra (49 $\mu\text{mol/g}$) valóban nagyon eltérő értéket kaptam az n_{CO} -hoz képest (12 $\mu\text{mol/g}$). Az SBA_S katalizátor esetében viszont a két felületi hely koncentráció (131 és 144 $\mu\text{mol/g}$) a mérés hibáját figyelembe véve meglepően jó egyezést mutatott. Ebből arra a következtetésre jutottunk, hogy az SBA_S katalizátor 130-140 $\mu\text{mol/g}$ felületi nikkelfoszfid koncentrációja megbízható érték [195].

A CO kemisorpció mérések során feltételeztük, hogy egy felületi aktív helyen egy CO molekula adszorbeálódik [195]. Ezt a feltevést az $\text{SBA}-15$ hordozós katalizátorok felületén adszorbeálódott CO infravörös (IR) spektroszkópiás vizsgálatával ellenőriztük [199]. Négy [200] vagy három [201] különböző ν_{CO} IR abszorpció sávot azonosítottak redukált és szulfidált $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ katalizátorok felületén az irodalomban. Mindkét közlemény szerint a koordinatíván telítetlen $\text{Ni}^{\delta+}$ helyeken lineárisan adszorbeálódott CO molekulához rendelhető sáv volt a legintenzívebb a spektrumokban szobahőmérsékleten. Mi is ugyanazokat a sávokat mutattuk ki és az SBA_S katalizátor spektrumában az említett $\text{Ni}^{\delta+}$ -CO sáv kiemelkedően nagy intenzitása alátámasztotta azt a feltevést, hogy az adszorpció 1:1 sztöchiometria szerint megy végbe. Az $\text{Ni}^{\delta+}$ -CO sáv intenzitásához képest egy $\text{P}=\text{C}=\text{O}$ felületi képződményhez rendelt sáv intenzitása folyamatosan növekedett a foszfortartalom növekedésével az SBA_E és SBA_H katalizátorok spektrumában. Ezzel párhuzamosan az NH_3 -TPD-vel kimutatott erősen savas helyek koncentrációja is növekedett ezekben a katalizátorokban. A $\text{P}=\text{C}=\text{O}$ -hoz rendelt sáv és a savasság párhuzamos változása megerősíti azt az NMR-rel kimutatott eredményünket, hogy a foszforfelesleggel rendelkező SBA_E és különösen az SBA_H katalizátorokban felületi foszfát csoportok vannak, sőt még foszforsav is előfordulhat [199].

A redukált és a katalitikus reakció során esetleg szulfidálódott katalizátorok felületének kémiai állapotát XPS-sel jellemeztük a passzívált SBA_H , SBA_E és SBA_S katalizátorokon 673 K hőmérsékleten 2 órán át elvégzett ismételt redukció és szulfidálás után [195]. Az XPS-sel mért kötési energiákat és felületi atomarányokat a 6.7. táblázatban mutatom be. A hordozómentes nikkelfosz(foszul)fid modellvegyületekhez hasonlóan (6.1.2. fejezet) kétféle oxidációs számú felületi nikkelfoszfát ionokat, de csak egyféle szulfid iont azonosítottunk. A nagyobb mértékben oxidált Ni^{2+} és P^{5+} (foszfát) ionok a 856.5-856.7 eV és 133.7-135.4 eV kötési energia tartományokban, a redukáltabb $\text{Ni}^{\delta+}$ és $\text{P}^{\delta-}$ (foszfid) ionok pedig 852.4-853.1 eV és 128.1-129.7 eV-nál jelentkeznek a spektrumokban, ami megfelel saját eredményeimnek a modellvegyületeken [12], és az irodalomban $\text{Ni}_{12}\text{P}_5/\text{SiO}_2$ [55] és $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ [54] katalizátoron mért adatoknak. A redukált katalizátorokban a felületi

6.7. táblázat Redukált és szulfidált (SUL) SBA-15 hordozós katalizátorok XPS kötési energiái (eV) és felületi relatív atomarányai (X = Ni+P+S) [195].

	Ni 2p _{3/2} ²⁺	Ni 2p _{3/2} ^{δ+}	P 2p ⁵⁺	P 2p ^{δ-}	Ni ^{δ+} /ΣNi	P ^{δ-} /ΣP	Ni/P	X/Si	S/X
SBA _H	856,7	852,6	134,6-133,8		0,034	0	2,03	0,15	
SBA _E	856,6	852,9	134,8-133,9		0,058	0	0,80	0,09	
SBA _S	856,6	852,7	134,5-133,7		0,053	0	4,11	0,18	
SBA _H SUL	856,7	852,4	135,2-134,3	129,0-128,1	0,381	0,019	0,70	0,23	
SBA _E SUL	856,5	853,1	135,4-134,6	129,7-128,8	0,597	0,068	0,79	0,18	0,09
SBA _S SUL	856,7	852,4	135,2-134,3	129,7-128,8	0,850	0,170	2,73	0,13	0,06

nikkel atomoknak csak kb. 5 %-a volt a redukáltabb Ni^{δ+} formában, ez az érték 38 %-ra (SBA_H), 60 %-ra (SBA_E) és 85 %-ra (SBA_S) nőtt a szulfidált mintákban. Ezzel párhuzamosan a felületi P^{δ-} ionok koncentrációja 0 %-ról (redukált minták) 2 %-ra (SBA_H), 7 %-ra (SBA_E) és 17 %-ra (SBA_S) nőtt a szulfidált katalizátorokban. Ezek az egymással párhuzamosan változó sávarányok arra utalnak, hogy az Ni^{δ+} ionok részben, a P^{δ-} ionok pedig teljesen egyféle redukált fázishoz tartoznak. A redukált SBA_H katalizátor felületi Ni/P aránya (2,03) pontosan megegyezik az Ni₂P tömbi összetételével, de ez az érték nagy szórást mutat a többi katalizátoron, valószínűleg a nagyon változó felületi aktív fázis diszperziók (X/Si arányok a 6.7. táblázatban) miatt. A szulfidált katalizátorok nem detektálható (SBA_H) és nagyon kicsiny (SBA_E: 9 %, SBA_S: 6 %) felületi kén koncentrációi (S/X arány a 6.7. táblázatban) nagyon jó egyezést mutatnak a szulfidált hordozómentes modellvegyületek (Ni₂P: 3 %, Ni₃(PO₄)₂: 9 %) hasonlóan kicsi felületi kén tartalmával (6.1.2. fejezet).

Az előző bekezdésben ismertetett körülmények között szulfidált SBA_S katalizátor AAS-sal meghatározott tömbi kén tartalma (0,8 m%) Ni_{2,2}P_{1,0}S_{0,26} tömbi aktív fázis összetételnek felel meg. A szulfidált SBA_S katalizátor kis felületi szulfidáltsága (6 %, 6.7. táblázat) és a felületi koncentrációkból számított Ni_{2,7}P_{1,0}S_{0,24} képletnek megfelelő felületi összetétele jó egyezést mutat a szulfidált Ni₁₂P₅/SiO₂ katalizátorok irodalomban közölt Ni_{2,4}P_{1,0}S_{0,24} összetételével [55]. Ennek megfelelően kijelenthetjük, hogy az általunk vizsgált katalitikus rendszerekben valószínűleg érvényes lehet az Oyama [9] által javasolt foszfoszulfid aktív fázis modell.

6.3.3. Az Ni-P/SBA-15 és Ni-P/CMK-5 katalizátorok aktivitása és szelektivitásai

Két különböző állóágys átáramlásos reaktorban mértük meg a katalizátorok párhuzamos HDS és HDN aktivitását, valamint a reakciótermékek szelektivitásait. Az egyik

reaktorban párhuzamos tiofén HDS és piridin HDN aktivitásokat vizsgáltunk 593 K hőmérsékleten és 20 bar nyomáson. A másik reaktorban párhuzamos dibenzotiofén (DBT) HDS és *orto*-metil-anilin (OMA) HDN aktivitásokat mértünk 613 K hőmérsékleten és 30 bar nyomáson. Mindkét rendszerben előredukáltuk a passzivált katalizátorokat hidrogénáramban 673 K hőmérsékleten 2 órán át légköri nyomáson. Az ún. „enyhe” körülmények között (773 K hőmérsékleten) redukált majd passzivált SBA10, SBA20 és SBA30 katalizátorokat két lépésben aktiváltuk újra: előbb 773 K-en hidrogénáramban 2 órán át redukáltuk, majd 723 K-en H₂/H₂S gázelegyenletben 2 órán keresztül szulfidáltuk [196]. Összehasonlítás céljából ipari katalizátorok (NiMo/Al₂O₃ [194, 195] vagy CoMo/Al₂O₃ [195, 196]) és egy saját készítésű 20 m% aktív fázis tartalmú Ni₂P/SiO₂ referencia katalizátor [196] aktivitását is megmértük előszulfidálást követően. A részletes kísérleti körülmények az irodalomban [202, 203] és az eredeti közleményekben [194, 195, 196] találhatók.

A katalitikus reakciókat pszeudo-elsőrendű kinetikai egyenletekkel írtuk le [195, 204]. A katalitikus aktivitásokat a tiofén HDS (k_{TH}), a piridin hidrogénezés (k_{PY}) és az utóbbi reakció terméke, a piperidin hidrogenolízis (k_{C5}) a katalizátor tömegére vonatkoztatott reakciósebességi állandóival jellemeztük, amelyeket a konverzió-térsebesség függvény nemlineáris regressziójából számoltunk ki. A tömegre vonatkoztatott reakciósebességi állandókból egységnyi aktív helyre vonatkozó reakciósebességi állandókat is számoltam, amennyiben a felületi helyek koncentrációja (n_{CO} ill. n_{XRD}) rendelkezésre állt (6.6. táblázat):

$$k_{CO} [h^{-1}] = k [mol\ kg^{-1}\ h^{-1}] / n_{CO} [mol\ kg^{-1}] \quad (6.1. \text{ egyenlet})$$

$$k_{XRD} [h^{-1}] = k [mol\ kg^{-1}\ h^{-1}] / n_{XRD} [mol\ kg^{-1}] \quad (6.2. \text{ egyenlet})$$

Az így számolt aktív helyre vonatkoztatott reakciósebességi állandók a katalizátorok saját (intrinsic) aktivitásának felelnek meg és egyfajta „turnover frequency”-nek (TOF) is felfoghatók, tehát irodalmi adatokkal reálisabban összehasonlítható aktivitások, mint a katalizátor egységnyi tömegére számított reakciósebességi állandók vagy a konverziók.

A fenti módszerrel számított reakciósebességi állandókat a 6.8. és 6.9 táblázatban mutatom be. Az NiMo/Al₂O₃ referencia katalizátor mindegyik foszfid katalizátornál aktívabbnak bizonyult a tiofén HDS-ben. Az SBA-15 hordozós katalizátorok piridin hidrogénező (k_{PY}) aktivitása hasonló, a piperidin reakciótermék hidrogenolízis (k_{C5}) aktivitása viszont általában nagyobb volt a referencia katalizátor megfelelő reakciósebességi állandóinál. A CMK-5 hordozós katalizátorok HDN aktivitásai (k_{PY} és k_{C5}) jóval kisebbnek bizonyultak az SBA-15 hordozós minták megfelelő aktivitásainál. Az SBA-15 hordozós

6.8. táblázat A katalizátor tömegére vonatkoztatott [$\text{mol kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$] tiofén HDS (k_{TH}), piridin hidrogénezés (k_{PY}) és piperidin hidrogenolízis (k_{C_5}) reakciósebességi állandók az SBA-15 hordozós kalcinált-, a CMK-5 hordozós- és a referencia ($\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$) katalizátorokon [194].

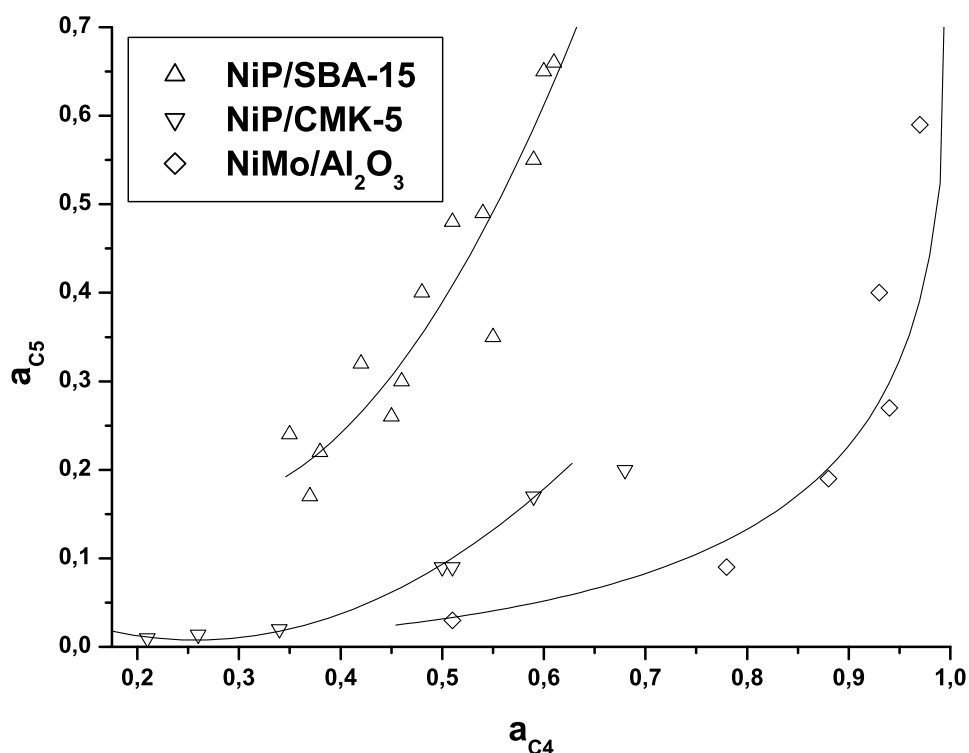
Katalizátor	SBA(C) _H	SBA(C) _E	SBA(C) _S	CMK _H	CMK _E	CMK _S	NiMo
k_{TH}	1,8	2,3	2,3	1,9	2,5	1,0	8,1
k_{PY}	2,1	2,7	2,8	1,3	0,9	0,4	2,5
k_{C_5}	4,9	10,1	19,1	2,8	4,2	1,2	6,1

6.9. táblázat A katalizátor tömegére (k [$\text{mol kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$]), a CO adszorpcióból számolt aktív helyre (k_{CO} [h^{-1}]) és az XRD krisztallitméretből számított aktív helyre (k_{XRD} [h^{-1}]) vonatkoztatott tiofén HDS (k_{TH}), piridin hidrogénezés (k_{PY}) és piperidin hidrogenolízis (k_{C_5}) reakciósebességi állandók az SBA_H, SBA_E és SBA_S katalizátorokon [195].

Katalizátor	k [$\text{mol kg}^{-1} \text{ h}^{-1}$]			k_{CO} [h^{-1}]			k_{XRD} [h^{-1}]		
	k_{TH}	k_{PY}	k_{C_5}	k_{TH}	k_{PY}	k_{C_5}	k_{TH}	k_{PY}	k_{C_5}
SBA _H	1,5	1,7	6,9	130	148	599	31	35	142
SBA _E	1,6	2,0	7,6	97	121	460			
SBA _S	2,8	3,2	29,9	19	22	207			

katalizátorok mindhárom tömegre vonatkoztatott aktivitása (k_{TH} , k_{PY} és k_{C_5}) csökken a kezdeti foszfor felesleg növekedésével ($S > E > H$), az aktív helyek számára vonatkoztatott saját aktivitások viszont ellentétesen változnak ($S < E < H$). Ebből az a következtetés vonható le, hogy a katalizátor tömegére vonatkoztatott reakciósebességi állandók megtévesztők; úgy tűnik, mintha az Ni_{12}P_5 aktív fázist tartalmazó (S) katalizátorok aktívabbak lennének az Ni_2P aktív fázist tartalmazó (H) mintáknál, valójában viszont éppen ennek az ellenkezője igaz. A magyarázat erre az (S) katalizátorok kiemelkedően nagy diszperzitása (nagy n_{CO} és n_{XRD} értékek a 6.6. táblázatban) és az, hogy a fölöslegben maradt foszfátok eltömik a hordozó mezopórusos szerkezetét. A CMK_H katalizátor mindhárom (k_{TH} , k_{PY} és k_{C_5}) aktivitása azért nagyobb a CMK_S katalizátor megfelelő értékeinél, mert egyik katalizátorban sem maradt foszforfelesleg az aktiválás után (6.6. táblázat).

A háromféle hordozós katalizátor sorozat eltérő relatív aktivitásai jól szemléltethetők, ha a HDN aktivitásokat a C_5 szénhidrogén termékek móltörtjében kifejezve a HDS aktivitások (C_4 szénhidrogének móltörtje) függvényében ábrázoljuk (6.8. ábra). Az SBA-15 hordozós katalizátorok HDS aktivitáshoz viszonyított HDN aktivitása jóval nagyobb a CMK-5



6.8. ábra A C₅ szénhidrogének móltörtje (a_{C5}) a C₄ szénhidrogének móltörtjének (a_{C4}) függvényében mint a HDN aktivitás HDS aktivitáshoz viszonyított aránya [194].

hordozós katalizátorok megfelelő arányánál, legkevésbé kedvező értékeket pedig az NiMo/Al₂O₃ referencia katalizátor mutat [194]. Az SBA-15 hordozós katalizátor sorozaton belül a HDN/HDS aktivitás aránya nagyobb a nagy diszperzitású (S), mint a kisebb diszperzitású (H) katalizátorokon, aminek valószínűleg az az oka, hogy a HDN ún. szerkezetérzékeny, a HDS pedig nem szerkezetérzékeny reakció [13].

A DBT HDS és OMA HDN aktivitásokat a konverzióval és a kezdeti konverzióból számított pszeudo-elsőrendű reakciósebességi állandóval (k_{DBT} , k_{OMA}) jellemeztük. Háromféle k_{DBT} és k_{OMA} értéket számoltam a kezdeti konverzióból (X), a reaktánsok moláris sebességéből (Q) [mol kg⁻¹ h⁻¹], valamint a 6.6. táblázatban megadott felületi helyek koncentrációjából (n_{CO} ill. n_{XRD}):

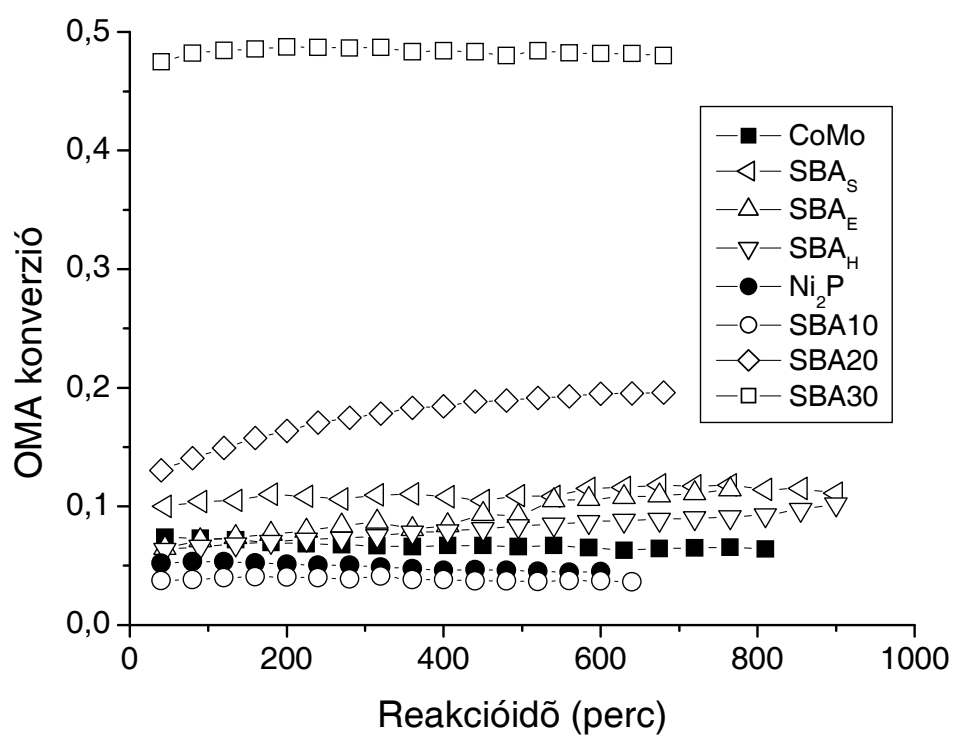
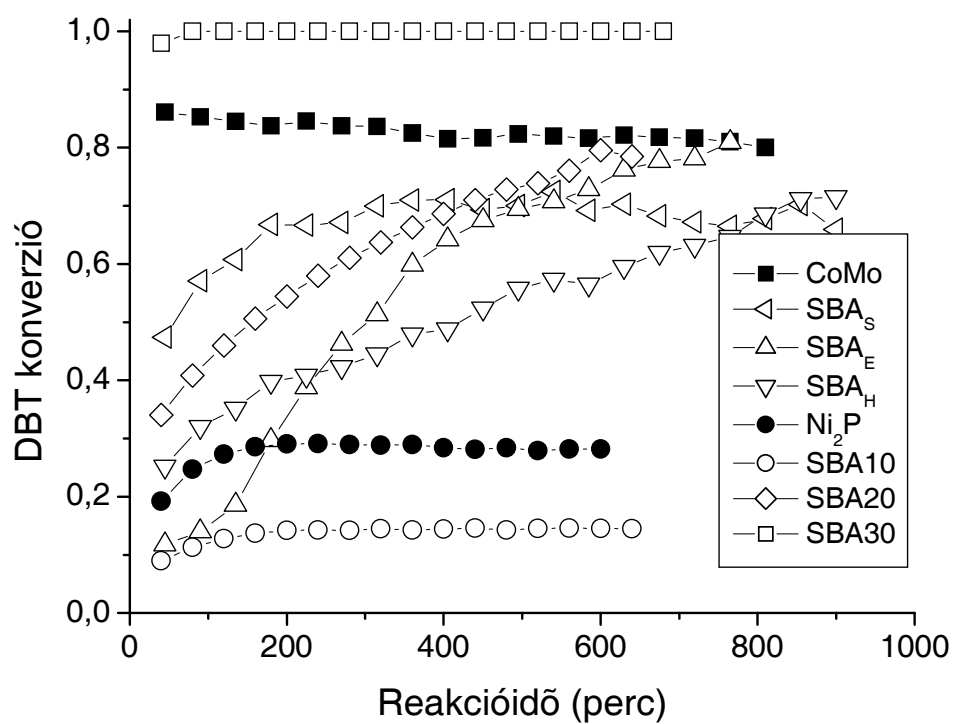
$$k \text{ [mol kg}^{-1} \text{ h}^{-1}] = X Q \text{ [mol kg}^{-1} \text{ h}^{-1}] \quad (6.3. \text{ egyenlet})$$

$$k_{CO} \text{ [h}^{-1}] = X Q \text{ [mol kg}^{-1} \text{ h}^{-1}] / n_{CO} \text{ [mol kg}^{-1}] \quad (6.4. \text{ egyenlet})$$

$$k_{XRD} \text{ [h}^{-1}] = X Q \text{ [mol kg}^{-1} \text{ h}^{-1}] / n_{XRD} \text{ [mol kg}^{-1}] \quad (6.5. \text{ egyenlet})$$

A DBT HDS és OMA HDN konverziókat a reakcióidő függvényében a 6.9. ábrán, a kezdeti konverziókból a 6.3 - 6.5. egyenletekkel számított pszeudo-elsőrendű reakciósebességi állandókat (k_{DBT} , k_{OMA}) pedig a 6.10. táblázatban mutatom be. A CoMo/Al₂O₃ referencia katalizátor az SBA30 kivételével mindegyik katalizátornál aktívabbnak bizonyult a DBT HDS-ben, az OMA HDN-ben viszont az SBA10 kivételével mindegyik SBA-15 hordozós katalizátor nagyobb konverziót mutatott nála. Az Ni₂P/SiO₂ referencia katalizátor csak az SBA10 katalizátornál volt aktívabb mindkét reakcióban. Az SBA-15 hordozós foszfid katalizátorok tehát az SBA10 kivételével nagyon aktív finomító hidrogénező katalizátoroknak bizonyultak. A (H), (E) és (S) katalizátorok kezdeti konverziója mindkét reakcióban nagy eltéréseket mutatott, a reakció előrehaladtával viszont aktiválódtak és aktivitásuk kb. 10 óra elteltével hasonló szintre nőtt. Az „enyhe” körülmények között (773 K hőmérsékleten) redukált és előszulfidált katalizátorok jóval stabilabb konverziókat mutattak és aktivitásuk sorrendje az aktív fázis tartalommal meredeken nőtt, az SBA30 mindkét reakcióban kiemelkedően aktív katalizátornak bizonyult. A reakció során növekvő aktivitásokból arra következtetünk, hogy ekkor alakul ki a katalitikusan legaktívabb nikkel-foszfoszulfid fázis. Az előszulfidált katalizátorokban ez a fázis már jelen van (az XPS és a kéntartalom mérések is ezt bizonyítják), de végleges, katalitikusan legaktívabb formáját a katalitikus reakció során éri el. Éppen azért számoltam a kezdeti konverziókból kezdeti reakciósebességi állandókat (6.10. táblázat), mert a CO kemisorpció és XRD méréseket csak passzívált, szulfidálatlan mintákon tudtuk elvégezni, tehát a saját (intrinsic) aktivitások is alábecsültek. A tömegre vonatkoztatott reakciósebességi állandók közül az SBA30 katalizátorra vonatkozó k_{DBT} (2,4) valószínűleg csak azért nem éri el vagy haladja meg a CoMo/Al₂O₃ referencia katalizátor 4,4-es k_{DBT} értékét, mert a 100 %-os konverzió miatt nem volt elég DBT a reakcióelegyben. A tömegegységre számított k_{OMA} aktivitása viszont mindegyik SBA-15 hordozós katalizátornak (kivéve SBA10) nagyobb, az SBA30-é jelentősen nagyobb a referencia katalizátorok aktivitásánál.

A saját (intrinsic) aktivitások (k_{CO} és k_{XRD}) összehasonlíthatók irodalmi adatokkal. Egy Ni₂P/SiO₂ katalizátoron oxigén kemisorpció kapacitásából tiofén HDS-re 0,017 s⁻¹ „turnover frequency”-t számoltak [54], ami $k_{\text{TH}} = 61 \text{ h}^{-1}$ -nek felel meg és hasonló a 6.9. táblázatban látható 19-től 130-ig terjedő aktivitásokhoz. Szintén Ni₂P/SiO₂ katalizátorokon DBT HDS-re 0,0015 [197] és 0,0030 [201] s⁻¹ TOF értékeket közöltek, ami megfelel 5,4 és 10,8 h⁻¹ értékeknek és szintén a 6.10. táblázatban szereplő 4,7-63 h⁻¹ aktivitások közé esik. OMA HDN-re vonatkozó TOF értékeket nem találtam az irodalomban, de kinolinra 2,16 h⁻¹ [205], orto-propil-anilinra pedig 58 h⁻¹ [49] értékeket közöltek, ami összemérhető a 6.10.



6.9. ábra DBT HDS (fent) és OMA HDN (lent) konverziók a reakcióidő függvényében [195, 196].

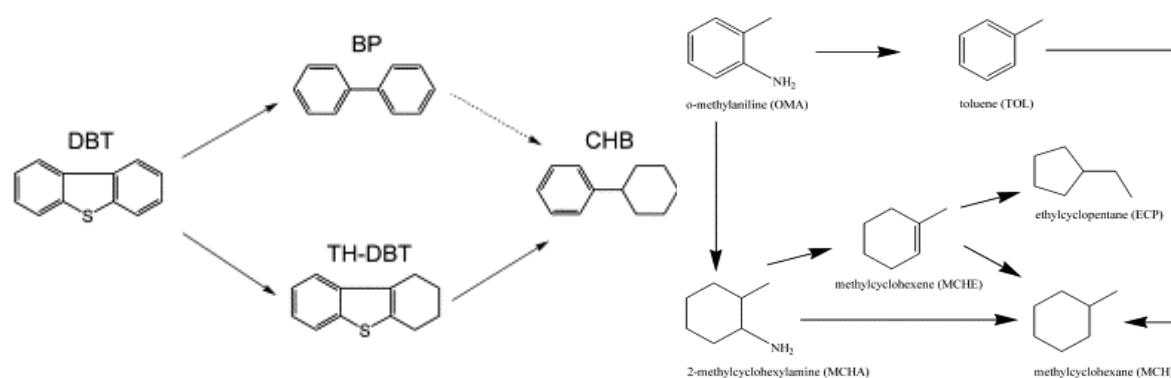
6.10. táblázat A katalizátor tömegére (k [$\text{mol kg}^{-1} \text{h}^{-1}$]), a CO adszorpcióból számolt aktív helyre (k_{CO} [h^{-1}]) és az XRD krisztallitméretből számított aktív helyre (k_{XRD} [h^{-1}]) vonatkoztatott DBT HDS (k_{DBT}), és OMA HDN (k_{OMA}) kezdeti reakciósebességi állandók az SBA-15 hordozós-, $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ és $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ referencia katalizátorokon [195].

Katalizátor	k [$\text{mol kg}^{-1} \text{h}^{-1}$]		k_{CO} [h^{-1}]		k_{XRD} [h^{-1}]	
	k_{DBT}	k_{OMA}	k_{DBT}	k_{OMA}	k_{DBT}	k_{OMA}
SBA_{H}	0,7	0,7	63	57	15	14
SBA_{E}	0,3	0,7	19	40		
SBA_{S}	1,6	1,1	11	7,3		
SBA10	0,2	0,4				
SBA20	0,9	1,3	4,7	7,2		
SBA30	2,4*	4,7	9,8*	19,1		
$\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$	0,5	0,5				
$\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$	4,4	0,7				

* A 100 %-os DBT konverzió miatt valószínűleg alulbecsült érték.

táblázatban bemutatott $7\text{--}57 \text{ h}^{-1}$ saját aktivitásokkal. A SBA-15 hordozós nikkel-foszfid katalizátorok saját aktivitása tehát hasonló vagy nagyobb az $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ katalizátorok irodalomban közölt katalitikus aktivitásánál a finomító hidrogénezésben.

Mint a Bevezetésben (1. fejezet) már említettem, a DBT és OMA két-két párhuzamos reakcióúton alakul át szénhidrogén végtermékekké (6.10. ábra). A DBT-ből a közvetlen deszulfurizáló (KDS) úton difenil (BP) képződik, vagy a hidrogénező (HID) úton tetrahidrodibenzotiofénen (TH-DBT) át kéntelenítéssel ciklohexilbenzol (CHB) a végtermék [206, 207]. Az alkalmazott reakciókörülményeink között csak difenilt és ciklohexilbenzolt

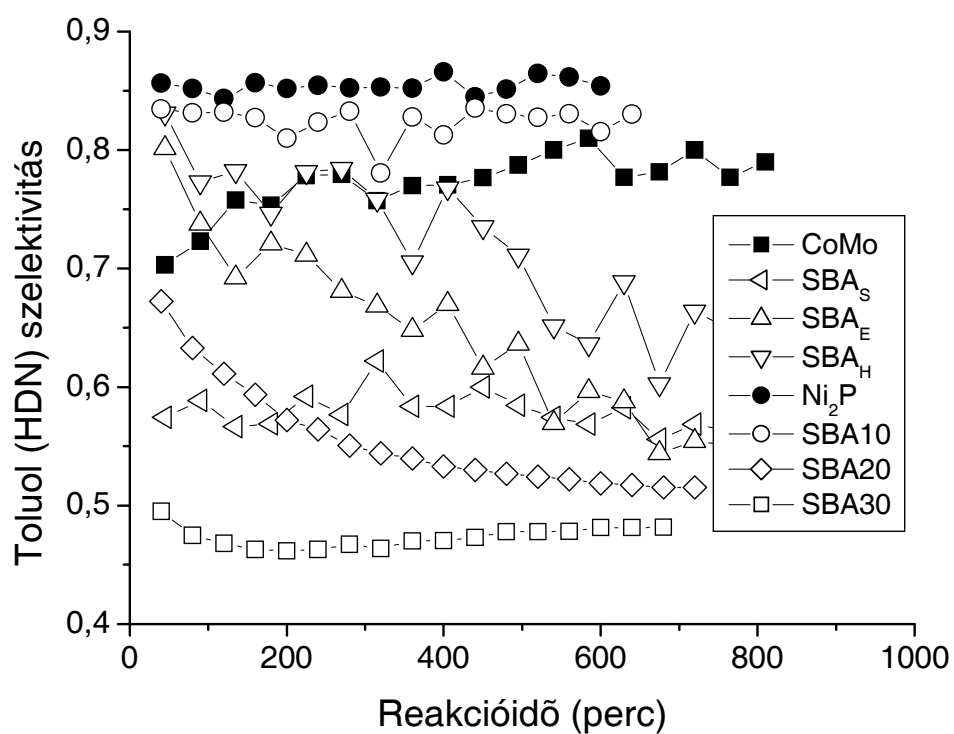
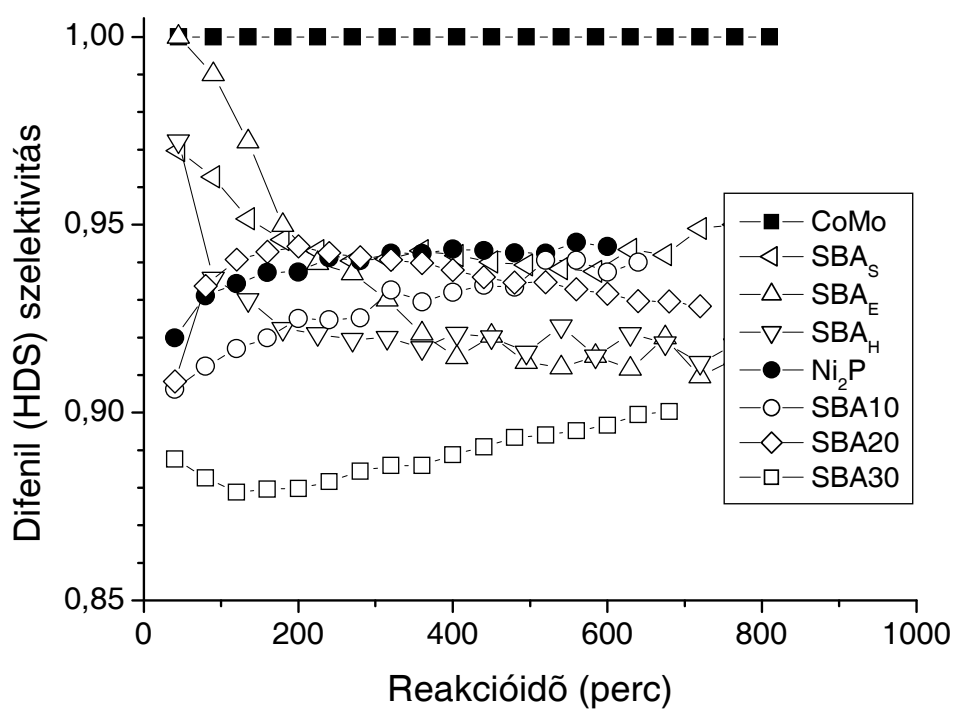


6.10. ábra A DBT HDS (balra) és az OMA HDN (jobbra) reakciósémája [207, 52].

azonosítottunk a termékek között. Az OMA a HID úton metilciklohexilaminon (MCHA), vagy a C-N kötés hidrogenolízis (CNH) reakcióúton toluolon (TOL) keresztül metilciklohexán (MCH) végtermékké bomlik le [52]. Az MCHA általában nem detektálható, mert gyorsan átalakul [52], ezért csak toluolt és metilciklohexánt detektáltunk az OMA HDN termékei között.

A difenil HDS és toluol HDN reakciótermékek szelektivitásait mutatom be a 6.11. ábrán a reakcióidő függvényében. Mindegyik katalizátoron elsősorban a hidrogenolízis reakcióúton keresztül képződnek a termékek, mert mind a difenil, mind a toluol szelektivitása 50 % fölött van. Kivétel az SBA30 50 % körüli toluol szelektivitása, de mivel az MCH mindkét reakcióút végterméke, az is elképzelhető, hogy az SBA30 katalizátoron a toluol egyszerűen nagyobb mértékben reagál tovább mint a többi katalizátoron. Az irodalom [52] szerint is minél nagyobb az OMA konverziója, annál kisebb a toluol szelektivitás. A hidrogénező reakcióút gátoltsága annak is a következménye lehet, hogy párhuzamos HDS-HDN reakciók esetében a nitrogén tartalmú reaktánsok erősen adszorbeálódnak a hidrogénező helyeken [207]. Ez magyarázza a 95 % körüli difenil szelektivitásokat. A difenil szelektivitások viszonylag kis tartományban változnak, a toluol szelektivitások viszont 45 és közel 90 % között vannak. Ez a HDN/HDS arányok (6.8. ábra) mellett szintén arra utal, hogy a HDS nem szerkezetérzékeny, a HDN viszont szerkezetérzékeny reakció. A szerkezetérzékenység azt jelenti, hogy a felületi aktív fázisok különböznek a különböző katalizátorokban és megváltoznak a katalitikus reakció során [13]. A CoMo/Al₂O₃ referencia katalizátor termékelegyében sem TH-DBT-t, sem CHB-t nem tudtunk kimutatni, ezért kizárólag a hidrogenolízis úton difenilig megy a HDS reakció. A HDN reakció során mért toluol szelektivitás a referencia katalizátorokon a legnagyobb, tehát ezeken mindkét reakcióban túlnyomóan a hidrogenolízis felé megy a folyamat. Minél aktívabbak az SBA-15 hordozós katalizátorok (SBA30), annál nagyobb a hidrogénezés részaránya mindkét reakcióban. Mivel az SBA10 (és SBA30) katalizátorok kivételével a többi SBA-15 hordozós katalizátoron mindkét reakció termékei között nő a hidrogénező út termékének részaránya a reakcióidő növekedtével, a konverzió növekedése mellett a termékszelektivitások is arra utalnak, hogy a reakció során aktiválódnak a nikkel-foszfid katalizátorok és valószínűleg foszfoszulfid aktív fázis képződik.

A párhuzamos DBT HDS és OMA HDN reakciót követően Prompt-Gamma Aktivációs Analízissel (PGAA) meghatároztuk a fáradt SBA10, SBA20 és SBA30 katalizátorok Ni_{1,6}P_{1,0}S_{1,3}, Ni_{2,0}P_{1,0}S_{0,70} és Ni_{2,6}P_{1,0}S_{0,56} képletnek megfelelő aktív fázis összetételét. Ezek a kéntartalmak jóval nagyobbak a szulfidált SBA_s katalizátor felületi és



6.11. ábra Difetil HDS (fent) és toluol HDN (lent) termékszelektivitások a reakcióidő függvényében [195].

tömbi kéntartalmánál (6.3.2. fejezet, utolsó bekezdés), tehát a katalizátorok valószínűleg nagymértékben szulfidálódnak a reakció alatt. Viszont a legnagyobb kéntartalmú SBA10 katalizátor aktivitása a legkisebb, a legkisebb kéntartalmú SBA30 katalizátor aktivitása pedig a legnagyobb a három katalizátor közül, tehát egy $\text{Ni}_{2,5}\text{P}_{1,0}\text{S}_{0,5}$ közeli összetétel lehet az optimális nikkelfoszfoszulfid fázis sztöchiometria a maximális finomító hidrogénező katalitikus aktivitás elérése szempontjából.

A CMK-5 és SBA-15 hordozós nikkelfoszfid katalizátorok egy nagyon komplex katalitikus rendszert alkotnak, szerkezetük és aktivitásuk egymás kölcsönhatásában változik. A szénhordozó (CMK-5) az egyszerűbb rendszer, mert a prekursorok aktiválása során a feleslegben levő foszfor maradéktalanul eltávozik (AAS, BET, NMR), és Ni_2P képződik egy kevés Ni_{12}P_5 mellett (XRD, NMR) közel egységes, viszonylag nagy átmérőjű részecskék (XRD, TEM) formájában. A tisztán Ni_2P tartalmú katalizátorok (CMK_H , CMK_E) a kétféle aktív fázist tartalmazó katalizátornál (CMK_S) jóval nagyobb katalitikus aktivitást mutatnak a párhuzamos tiofén HDS-ben és piridin HDN-ben, de nem érik el a hagyományos referencia katalizátor ($\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$) aktivitását. Az Ni_2P (és Ni_{12}P_5) aktív fázisok valószínűleg nem lépnek be a CMK-5 hordozó mezopórusaiba.

A 20 m% számított nikkelfoszfid tartalmú SBA-15 hordozós prekursorokból nem távozik el maradéktalanul a feleslegben levő foszfát az aktiválás során (AAS, NMR), hanem eltömi a pórusokat (BET, pórustérfogat), inhomogén nikkelfoszfid aktív fázis eloszlást (adszorpciós izoterma, pórusméret eloszlás, d_{XRD}), ennek következtében kisebb diszperzitást (n_{CO} , n_{XRD}) eredményez a sztöchiometrikus mennyiségű foszforral készített (S) katalizátorhoz képest. A redukció alatt a hőmérséklet emelésével előbb fém nikkelt, majd Ni_3P , aztán Ni_{12}P_5 , végül Ni_2P fázisok képződnek (TPR, *in situ* XRD), de foszforfeleslegben felgyorsul a redukció (XRD, NMR). A kalcinálásnak nincs érdemleges hatása ezekre a folyamatokra. CO kemisorpcióval az aktív helyek sűrűsége megmérhető, mert egy $\text{Ni}^{\delta+}$ aktív helyhez kb. egy CO molekula kötődik (IR), de a foszforfelesleggel rendelkező katalizátorokban az erősen savas (NH_3 -TPD) felületi foszfátokhoz is kapcsolódik CO (IR). A kizárólag Ni_{12}P_5 fázist tartalmazó (S) katalizátorban az aktív helyek sűrűsége közel háromszorosa egy $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ katalizátorra az irodalomban közölt értéknek. Az Ni_{12}P_5 fázist tartalmazó (E) és (S) katalizátorok kismértékben szulfidálódnak és a képződő nikkelfoszfoszulfid aktív fázis tömbi és felületi összetétele meglepően jól egyezik (ICP, XPS). A redukciót követően Ni_{12}P_5 fázist tartalmazó (S) katalizátor nagyobb HDS és HDN konverziót, valamint a katalizátor tömegegységére vonatkoztatott aktivitást mutat, mint az Ni_2P fázist (is) tartalmazó (E) és (H) katalizátorok. Az aktív helyek sűrűségére vonatkoztatott katalitikus aktivitása viszont az

utóbbi katalizátoroknak jóval nagyobb. A párhuzamos DBT HDS és OMA HDN reakciók előrehaladtával az (S), (E) és (H) katalizátorok közötti kezdeti aktivitás- és szelektivitásbeli különbségek részben kiegyenlítődnek, tehát valószínűleg a katalitikus reakció során képződő H_2S hatékonyan szulfidálja a katalizátort és mindhárom katalizátorban kialakul a legaktívabb nikkel-foszfoszulfid fázis, amelynek pontos sztöchiometriája egyelőre ismeretlen.

Az „enyhe” körülmények között, 773 K hőmérsékleten redukált SBA-15 hordozós katalizátor (SBA20) kisebb mértékben ($\text{Ni}+\text{Ni}_3\text{P}$) redukálódik, mint 100 K-el magasabb hőmérsékleten redukált megfelelője (SBA_S , Ni_{12}P_5 -ig). Az SBA20 és SBA30 katalizátorokban az aktív helyek CO kemiszorpcióval meghatározott sűrűsége 4-5-szöröse az $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ referencia katalizátor diszperzitásának. A párhuzamos DBT HDS és OMA HDN katalitikus reakció során az aktivitásokban és a szelektivitásokban tapasztalt (S), (E) és (H) katalizátoroknál jóval nagyobb stabilitásuk valószínűleg a 723 K hőmérsékleten $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ gázeleggyel történt előszulfidálás következménye, aminek az eredményeképpen kialakul(hat) bennük a katalitikusan legaktívabb nikkel-foszfoszulfid fázis. Konverzióban kifejezett és tömegegységre vonatkoztatott katalitikus aktivitásuk nagymértékben növekszik az aktív fázis tartalommal. Az SBA30 katalizátor kiemelkedően magas DBT HDS és OMA HDN aktivitást mutat a referencia katalizátorokhoz képest. Az SBA30 katalizátor difenil HDS és toluol HDN szelektivitása a legalacsonyabb, ami azt mutatja, hogy mindkét reakcióban nagyobb mennyiségben képződnek végtermékek rajta, mint a többi katalizátoron. A fáradt katalizátorok PGAA módszerrel meghatározott összetétele alapján az aktív fázis optimális sztöchiometriája $\text{Ni}_{2,5}\text{P}_{1,0}\text{S}_{0,5}$ lehet.

7. ÖSSZEFOGLALÁS

A légszennyeződés kritikussá válása a motorhajtó üzemanyagok kén- és nitrogéntartalmának drasztikus csökkentését kívánja meg napjainkban. Az ún. finomító hidrogénezéssel végzik el ezt a technológiai folyamatot a kőolajfeldolgozó iparban. A meglévő technológia azonban már nem alkalmas az egyre szigorodó környezetvédelmi követelmények elérésére, ezért újabb, aktívabb és szelektívebb katalizátorok kifejlesztésére van szükség. Előbb az előkatalizátort (prekursor) készítik el a finomító hidrogénezés katalizátorainak előállításának során, amit aktiválni kell a következő folyamatokban.

Értekezésemben háromféle, egymástól jelentős mértékben különböző katalitikus rendszerben vizsgáltam a finomító hidrogénezés katalizátorai aktiválásának folyamatát. Ezek a hagyományos (kétfémes) katalizátorok, az egyfémes zeolit hordozós szulfidok, végül az új típusú nikkelfoszfid katalizátorok.

Az első témában először a hordozómentes- és hordozós CoMo-, majd az NiW(Mo)/(SiO₂-)Al₂O₃ katalizátorokat tárgyalom. Tisztáztuk hordozómentes Co-Mo-oxid modellvegyületek és oxidformájú (Co)Mo/Al₂O₃ katalizátor prekursorok szulfidálódásának mechanizmusát enyhe körülmények (légtéri nyomás, 673 K) között. Sokoldalúan bizonyítottuk, hogy rövid élettartamú kobalt-oxitomolibdenát átmeneti termékek jönnek létre az említett „előkatalizátorok” tiofénnel végzett szulfidálása során a maximális HDS aktivitás szakaszában. Partnereinkkel együtt alapkutatási szinten sikerült kifejlesztenünk mély (10 ppm kéntartalom alatti) HDS-re alkalmas alumínium-oxid ill. amorf szilícium-dioxid - alumínium-oxid hordozós NiW(Mo) aktív fémeket tartalmazó katalizátorokat.

Sokoldalúan tanulmányoztunk zeolit hordozós nikkelfoszfidokat. Elsőként vizsgáltam ¹²⁹Xe NMR módszerrel szulfidált NiNaY zeolitokat és kimutattam, hogy a nikkelfoszfid fázis legalább részben a faujazit nagyüregében marad a szulfidálást követően. Elsőként tudtam kimutatni SH csoportokat működő HDS katalizátorok infravörös spektrumában. Ezzel kísérleti bizonyítékot szolgáltatott az SH csoportok addig csak feltételezett jelenlétére.

Felfedeztünk egy annakidején (1992-ben) még szinte teljesen ismeretlen nagyon aktív fázist, az Ni₂P összetételű nikkelfoszfidot, ami kiemelkedően nagy, az ipari katalizátorokkal összemérhető HDN és HDS aktivitást mutatott. A szakirodalomban az utóbbi időben (2001-től) egyre több tudományos közlemény foglalkozik az átmenetifém-foszfidokkal, mint új típusú nagyon aktív HDN és HDS katalizátorokkal. Ennek ellenére mi vittünk fel elsőként mezopórusos anyag (SBA-15) hordozóra nikkelfoszfidokat és kimutattuk, hogy ezek a katalizátorok nemcsak a hagyományos ipari Co(Ni)Mo/Al₂O₃, de az Ni₂P/SiO₂ katalizátoroknál is aktívabbak.

Az elért új tudományos eredmények részletesen a következők:

Egy hordozómentes CoMoO_4 - Co_3O_4 tartalmú $r = \text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo}) = 0,68$ összetételű katalizátor prekursor szulfidálását követtük 673 K hőmérsékleten hidrogén/tiofén reakcióeleggyel *in situ* infravörös spektroszkópiával. Az egyik Mo-O sáv eltolódása, valamint új, $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, MoO_3S^- , stb. ionokhoz rendelhető sávok megjelenése az infravörös spektrumban megerősítette azt a kandidátusi értekezésemben szereplő következtetést, hogy a szulfidálás kezdeti szakaszában jelentkező kiemelkedő tiofén HDS katalitikus aktivitás rövid életű kobalt-oxitiomolibdenát átmeneti termékeknek tulajdonítható.

Hordozómentes MoO_3 , $r = \text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo}) = 0,005$ összetételű Co/MoO_3 és CoMoO_4 hidrogénnel előredukált katalizátor prekursorokon a tiofén tartalmú hidrogén reakcióeleggyel érintkezve kezdetben nem képződött kénhidrogén. Az MoO_3 és Co/MoO_3 modellvegyületekben ekkor csak kismértékben szulfidálódtak az Mo atomok $\text{O} \rightarrow \text{S}$ csere mechanizmussal. A CoMoO_4 -ben lévő nagy mennyiségű kobalt megkönnyítette a molibdén atomokon anion hiányhelyek létrehozását, a tiofén molekula kénatomja ezeket betöltve jelentős mértékben szulfidálta a prekuzort, kobalt-oxitiomolibdenát képződött H_2S képződése nélkül és ekkor a CoMoO_4 minta éppen a legnagyobb katalitikus aktivitásának szakaszában volt. Csak ezt követően szulfidálódtak a kobalt atomok a reakcióban képződött kénhidrogén által, a kobalt-szulfid pedig feldúsult a katalizátor felületén. A kénhidrogén megjelenése után a Co/MoO_3 kivételével hatékonyabban és gyorsabban szulfidálódtak a molibdén atomok $\text{O} \rightarrow \text{S}$ csere mechanizmussal.

A katalizátorhordozó minőségét (szén vagy Al_2O_3), az impregnálás módját (szilárd-szilárd fázisú nedvesítés, koimpregnálás- vagy konszekutív impregnálás vizes oldatból), a kalcinálási hőmérséklet hatását, valamint a szinergikus hatást (adott összetételnél a CoMo katalizátor aktivitása nagyobb mint összetevőinek külön-külön mért összegzett aktivitása) és a dezaktiválódás jelenségét vizsgáltuk az enyhének tekinthető előkezelési körülmények (előredukálás hidrogénáramban vagy előszulfidálás $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ elegyben 673 K-en 2 órán át légköri nyomáson) között a tiofén HDS aktivitásra átáramlásos reaktorban légköri nyomáson. Víz(gőz) jelenlétében a felületi heptamolibdenát prekuzorból a szulfidálás során olyan diszperzebb szulfidált fázist tartalmazó katalizátor alakult ki, amely nagyobb tiofén HDS aktivitást mutatott a szilárd/szilárd fázisú szétterítéssel készített mintánál. A kalcinálási hőmérséklet emelése növelte a $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátorok egységnyi fajlagos felületre számított tiofén HDS aktivitását, mert a felületi molibdén nagymértékben szulfidálódott. Jellegzetes szinergikus hatás egyik rendszerben (hordozómentes, szén vagy Al_2O_3 hordozós katalizátorok) sem mutatkozott, ill. csak átmenetinek bizonyult, ami részben a fémek hatásos

szulfidáltsága hiányának, részben a közvetlen Co-Mo kapcsolat megszűnésének, a Co_9S_8 krisztallitok formájában (EM) jelentkező felületi kobalt szegregálódásnak (XPS), és a katalizátor így bekövetkező dezaktiválódásának tulajdonítható.

Koimpregnálással előállított $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátorok maximális tiofén HDS aktivitása $\text{Co}:\text{Mo} = 1:1$ felületi atomaránynál jelentkezett (XPS). A felületi kén- és molibdén tartalom párhuzamosan változott. Ezt a maximális aktivitást az előzőleg XRD-vel és IR-rel hordozómentes rendszerekben kimutatott rövid élettartamú kobalt-oxitiomolibdenát aktív fázisnak tulajdonítottuk. Csak a kénhidrogénes előszulfidálás során szulfidálód(hat)ott hatékony(abb)an a felületi kobalt, de ez nem eredményezett a nem előkezelt és előredukált hordozós katalizátorokhoz képest kiugróan nagy katalitikus aktivitást. Ezért a kobalt-oxitiomolibdenát(ok) elbomlása után az MoS_2 a katalitikus aktivitás alapvető hordozója.

Amorf $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ASA) és Al_2O_3 hordozós Ni-W és Ni-Mo/ Al_2O_3 katalizátorok savasságát piridin adszorpcióval tanulmányoztam és tiofén HDS aktivitásukat is vizsgáltam. Jellegzetes Brönsted savasságot mutattam ki az ASA hordozón és az Ni-W/ASA katalizátoron, az Al_2O_3 hordozós mintákon jóval kisebb savasság jelentkezett. A katalizátor készítése során a hordozó eredeti Brönsted savassága kismértékben nőtt, de Lewis savassága alig változott. A nikkel nagy része nem a katalizátorok felületén helyezkedik el szinterelődés, ill. inaktív aluminát-szerű (spinell) fázisok képződése miatt. Szulfidálás hatására mind a Brönsted, mind a Lewis savasság csökkent, legkevésbé az Ni-Mo/ Al_2O_3 katalizátor Lewis savassága változott.

Az amorf $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ASA) hordozót és az Ni-W/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ katalizátorokat ^{29}Si NMR-rel jellemeztem. A ^{29}Si NMR spektrumok relatív sávintenzitás arányai viszonylag nagy koncentrációban $\text{Si}(\text{OH})_2$ (szilanol) csoportok jelenlétét mutatták ki az ASA hordozón. A szilanol csoportok mennyisége a szulfidálatlan katalizátorban lecsökkent a hordozóhoz viszonyítva, majd a szulfidálás hatására ismét nőtt. Ebből arra következtettünk, hogy a szulfidálatlan katalizátorban az NiW felületi képződmények reakcióba lépnek az ASA hordozó szilanol csoportjaival, de a szulfidálás hatására a szilanol csoportok részlegesen regenerálódnak, a képződő WS_2 monoréteg lemezek összetöredeznek és WS_2 halmok alakulnak ki.

Az átfolyós rendszerben viszonylag nagyobb mértékben szulfidálódtak az Ni-W(Mo) katalizátorok, ezért nagyobb tiofén HDS katalitikus aktivitást mutattak, mint az impulzus rendszerben, izomerizáló szelektivitásuk pedig a savas helyek fedettsége miatt volt kicsi. Az impulzus rendszerben alig szulfidálódtak a katalizátorok (leginkább az NiMo/ Al_2O_3), savas helyeik többnyire szabadon maradtak. Ezért az NiMo/ Al_2O_3 katalizátor

bizonyult katalitikusan a legaktívabbnak. Az NiW/ASA katalizátornak volt a legnagyobb az izomerizáló szelektivitása az impulzus rendszerben a legtöbb savas hely miatt. Az átáramlásos rendszerben 623 K, 673 K, vagy 723 K-en végzett szulfidálás után mért tiofén HDS aktivitásokban nem voltak szignifikáns különbségek a katalizátorok között, a 673 K szulfidálási hőmérséklet optimálisnak bizonyult.

Nikkellel vagy kobalttal részlegesen ioncserélt vagy impregnált NiNaY, CoHY, Ni(Co)HZSM5 és Ni(Co)HMOR zeolitok szulfidálás előtti savasságát infravörös spektroszkópiával és piridin adszorpcióval tanulmányoztam. Az erősen Brönsted savas SiOHAl csoportok koncentrációja a MOR – ZSM5 – NiNaY zeolit sorban csökken. A CoHY zeolitokban az SiOHAl csoportoknak tulajdonítható jelentős Brönsted savasságot és némi rácson kívüli alumínium-oxidot mutattam ki. Az NiNaY zeolitokban hidratált Ni^{2+} és $(\text{NiOH})^+$ ionokat azonosítottam. Az NiNaY zeolitok gyenge Brönsted savassága a tiofén HDS reakció körülményei által megkívánt nitrogén előkezelés során képződő kis mennyiségű SiOHAl csoportnak tulajdonítható. Az átmenetifém ionok diszperzitása Lewis savasságuk alapján a zeolit fémtartalmával arányosan növekszik.

Tiofén kölcsönhatását és felületi kémiáját tanulmányoztam a fenti szulfidálatlan zeolitokon (kivéve a CoHY-t) gravimetriával, időfelbontásos *in situ* infravörös (IR) spektroszkópiával és hőmérsékletprogramozott deszorpciós tömegspektrometriával (TPD-MS). Megállapítottam, hogy a ZSM5 és MOR zeolitokon a tiofén kezdetben az erősen Brönsted savas helyekhez (az SiOHAl csoportokhoz), majd nagyobb tiofén nyomáson a ZSM5 esetében a konkrétan nem azonosítható gyengén Lewis savas helyekhez kötődik, az NiNaY zeolitokon pedig a nem hidratált (Na^+) kationokon adszorbeálódik. A ZSM5 zeolitokon már 10^{-2} - 10^{-1} mbar tiofén nyomáson elértem a teljes (1:1) kationos hely fedettséget. A többi zeoliton ezt még 1 mbar tiofén nyomáson sem sikerült elérni, mivel a tiofén molekula nem adszorbeálódik a hidratált nikkell- ill. $(\text{NiOH})^+$ ionokon, ill. kobalt tartalmú megfelelőiken. Az evakuálást követő hőmérsékletprogramozott deszorpció során az SiOHAl csoportokhoz kötődő tiofén, vagy annak egy része felületi reakció miatt csak részben deszorbeálódott, a faujazitokról ((Ni)NaY) viszont teljes mértékben eltávozott. A tiofén tehát legerősebben, nagy kationos hely fedettséggel és részben irreverzibilisen az erősen Brönsted savas SiOHAl csoportokhoz kötődik, koordinatív kötéssel reverzibilisen kapcsolódik a hidrátburok mentes Lewis savas Ni^{2+} ionokhoz, leggyengébben pedig az Na^+ ionokhoz kötődik.

Ni^{2+} ionokkal részlegesen ioncserélt (NiNaY) és NiCl_2 oldattal impregnált (Ni/NaY) szulfidálatlan faujazitokat kétféle előkezelés után jellemeztem xenon adszorpciós izotermákkal

és ^{129}Xe NMR-rel. A három különböző hőmérsékleten felvett xenon adszorpciós izotermából számított izosztérikus adszorpciós hők nem mutattak jellegzetes különbségeket a zeolitok között. A nikkel tartalom növekedésével általában csökkenő xenon adszorpciós kapacitás és a ^{129}Xe NMR jel nulla xenon nyomásra extrapolált kémiai eltolódásának növekedése azt jelezte, hogy a nikkel tartalmú részecskéknek legalább egy része a faujazitok nagyüregében marad a különféle előkezelések során. A tiofén HDS reakció körülményei között előkezelt szulfidálatlan zeolitokban a nikkel ionok nagymértékben hidratált állapotban vannak. Az ezeknél lassabban felfűtött, hosszabb ideig szárított faujazitok nagyüregében kevésbé hidratált Ni^{2+} ionok helyezkednek el a nagyobb kémiai eltolódású ^{129}Xe NMR sávok alapján. Az impregnálással előállított mintákban a nikkel tartalmú részecskék heterogénebb eloszlásban fordulnak elő, mint az ioncserével előállított nikkel tartalmú faujazitokban.

A szulfidált NiNaY és CoHY faujazitok IR spektrumában kétféle SH sáv azonosítható, amelyek közül a 2580 cm^{-1} -nél megjelenő éles sáv Lewis savas kationos helyekhez, feltehetően Na^+ ionokhoz koordinatíván kötődő H_2S -hez, a 2520 cm^{-1} hullámszámnál jelentkező széles sáv pedig az SiOHAl csoportokhoz hidrogénhíddal kapcsolódó H_2S -hez rendelhető. Szulfidálás után a Lewis savas Ni (Co) helyek eltűnése, pontosabban a CoHY minták esetén koncentrációjuk jelentős csökkenése bizonyítéknak tekinthető az NiNaY zeolitok teljes, valamint a CoHY zeolitok nagymértékű szulfidáltságára. Az NiNaY zeolitok Brönsted savasságának nagymértékű növekedése is a szulfidáltságra utal, mivel az ioncserével előállított NiNaY zeolitok kationos helyein a nikkel ionokat a protonok váltják föl.

A szulfidált NiNaY zeolitok nikkel tartalmának növekedésével csökkenő xenon adszorpciós kapacitás, valamint a ^{129}Xe NMR jel növekvő kémiai eltolódása a faujazit nagyüregének csökkenő üres térfogatát mutatja, tehát az üregben nikkel-szulfid található. 2 m% nikkel tartalmú faujazitok szulfidálása során a nikkel-szulfid teljesen elhagyja a nagyüreget és valószínűleg a zeolit külső felületére szegregálódik. 2 m%-nál nagyobb nikkel tartalom esetében a szulfidált fázis egy része a nagyüregben marad. Az irodalomban leírt kétféle ^{129}Xe NMR jel kémiai eltolódást értelmező modell közül egyikkel sem lehet helyesen kiszámolni a szulfidálatlan vagy szulfidált nikkel tartalmú faujazitok nagyüregének átmérőjét.

Az ioncserével előállított zeolitokban a nikkel tartalmú részecskéknek az impregnálással előállított faujazitoknál homogénebb eloszlása részben magyarázza az előbbieket nagyobb kezdeti HDS aktivitását. A CoHY és NiNaY zeolitok tiofén HDS aktivitását - melyek közül a legaktívabbaké meghaladta az ipari $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalizátorok aktivitását - háromféle aktivitásra bontottam az abszolút tiofén konverziók, a hozam és a C_4 termékek szelektivitása alapján: C-C kötéshasadás nélküli C-S kötés

hidrogenolízis aktivitásra (más néven hasznos konverzióra), valamint krakkolódásra és kokszolódásra. A „hasznos” konverzió a szulfidált nikkelt (kobalt) részecskékhöz rendelhető, a kokszolódás és krakkolódás a savassággal hozható összefüggésbe, a krakkolódás pedig a hidrogenolízis termékek konszekutív reakciójának tulajdonítható.

A hiányos irodalmi adatokat kiegészítve nikkelt- és kobalt-foszf(oszulf)id modellvegyületeket állítottam elő. Sikeresen szintetizáltam homogén és kristályos Ni_5P_4 és NiP_2 összetételű foszfidokat, homogén és többé (NiPS_3) vagy kevésbé (CoPS és CoPS_3) kristályos foszfoszulfidokat röntgendiffrakciós (XRD), elektronmikroszkópos (EM) és energia diszperzív röntgen analízis (EM-EDAX) szerkezetvizsgálatok alapján. Az NiPS_3 egyértelműen sztöchiometrikus vegyületnek bizonyult az irodalomban közlöttől eltérő jellegzetes XRD sávok, a hexagonális (EM) és homogén (EM-EDAX) kristályok, valamint az egyedi röntgen-fotoelektron spektrumok (XPS) alapján. Az $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ röntgenamorf, de az elektronmikroszkópos vizsgálatok szerint homogén vegyület, a kobalt-foszfát pedig kevésbé kristályos minta. A kobalt tartalmú vegyületek általában kevésbé kristályosak, homogének, ezért kevésbé jellemezhetők jól, mint a nikkelt tartalmú megfelelőik. Előkezelések (előredukálás hidrogénben vagy előszulfidálás $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ gázáramban) hatására a kezelés intenzitásának (nyomás, hőmérséklet, időtartam) függvényében mindegyik modellvegyület alacsony felületi kén tartalmú Ni_2P vagy Co_2P tömbi összetételű foszfiddá alakul át. $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ -ből kiindulva az előkezelés során némi Ni_5P_4 is kimutatható, de a végtermék mindig a porózus szerkezetű Ni_2P . Az NiPS_3 kénhidrogénes kezelés hatására kristályos Ni_2P -vé alakul, miközben felületi kén tartalma az eredeti érték negyedére csökken. A CoPS_3 nehezebben alakul át az előkezelések hatására, mint az NiPS_3 . A tiszta és homogén Ni_2P kémiai és fizikai is ellenáll a kénhidrogénes kezelésnek. A modellvegyületek fajlagos felülete katalitikus szempontból nagyon kicsi és az előkezelések hatására sem változik meg jelentősen.

Először nyert bizonyítást, hogy a nikkelt-, foszfor- (és esetleg kén-) tartalmú modellvegyületek nagy tőfén hidrodészulfuráló (HDS) és kinolin hidrodenitrogénező (HDN) aktivitása elsősorban a bennük levő, vagy az előkezelések, ill. a katalitikus reakció során belőlük kialakuló alacsony felületi kén tartalmú Ni_2P fázisnak tulajdonítható. A kereskedelemről beszerzett Ni_2P modellvegyület viszonylag kis katalitikus aktivitása kis fajlagos felületének ($6 \text{ m}^2/\text{g}$) következménye, ugyanakkor az alkalmazott előkezelések és reakciókörülmények között az Ni_2P nagy fizikai és kémiai stabilitást mutat. Az Ni_5P_4 inkább csak nagynyomáson végzett előkezelések hatására képes Ni_2P -vé alakulni, de mérsékelt katalitikus aktivitása valószínűleg a szinterelődés miatt nem lesz jelentős. A foszfátok ($\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ és $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$) nagy nyomáson végzett előredukálás vagy légköri nyomású

előszulfidálás hatására mutatják a legnagyobb aktivitást, mert ekkor a kereskedelmi Ni_2P mintáénál ($6 \text{ m}^2/\text{g}$) nagyobb és a reakció körülményei között viszonylag stabilis $38 \text{ m}^2/\text{g}$ fajlagos felületű Ni_2P (ill. valószínűleg Co_2P) képződik belőlük. Az NiPS_3 modellvegyület eredeti formájában katalitikusan inaktív, de a foszfátokhoz képest enyhébb körülmények között, a tiofén tartalmú hidrogén reakcióeleggyel aktiválható leghatékonyabban porózus szerkezetű Ni_2P -vé. (Az NiPS_3 -ból képződött Ni_2P ugyan nagy kezdeti HDN aktivitást mutatott, de instabilisnak bizonyult, mivel gyorsan dezaktiválódott). Kén jelenléte H_2S formájában nem szükséges az $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ és NiPS_3 aktiválásához, az csupán a kiindulási vegyület megfelelő redukcióját könnyíti meg, amit a TPS eredmények bizonyítanak. A kobalt tartalmú modellvegyületek aktivitása jóval kisebb nikkel tartalmú megfelelőiknél, valószínűleg a nikkel kobaltnál nagyobb hidrogénező képessége miatt. Leginkább a $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ és a CoPS_3 mutatott érdemleges aktivitást nikkel tartalmú megfelelőikkel azonos aktiválási körülmények között, ezért feltételezhető, hogy az aktív fázis a kobalt tartalmú vegyületekben is a Co_2P . Ennek ellenére a kereskedelemről beszerzett Co_2P gyakorlatilag inaktívnak mutatkozott.

Szilícium-dioxid hordozót egyszerűen $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ és $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ vizes oldataival impregnálva olyan katalizátor prekursorokat állítottam elő, amelyekben a nikkel (legalábbis részben) közvetlen kontaktusba került a foszforral. A prekursor szulfidálása során nikkel-szulfid (Ni_3S_2 és esetleg NiS) és XRD-vel azonosított nikkel-foszfid (Ni_2P) képződött. Az SiO_2 hordozós katalizátorok a legnagyobb tiofén HDS aktivitást légköri nyomáson végzett szulfidálás után mutatták; a nagynyomású szulfidálás csökkentette az aktivitást, bár Ni_2P fázis még ekkor is képződött. Valószínűleg az Ni_2P diszperzitásában és koncentrációjában jelentkező eltérések okozták ezt a jelenséget. (A kinolin HDN esetében minden előkezelés nagynyomáson történt.) A tiszta hidrogénnel végzett nagynyomású aktiválás is eredményes volt. A dinamikus oxigén kemisorpció (DOC) mérések tanúsága szerint a szulfidált foszformentes katalizátorok tiofén HDS aktivitása a nikkel-szulfid fajlagos felületével arányosan növekszik. Az Ni_2P tartalmú katalizátorok aktivitása viszont a nikkel-szulfid fajlagos felületének növekedésénél sokkal jelentősebben nő, ami azt mutatja, hogy - a hordozómentes modellvegyületek vizsgálatával nyert eredményekkel összhangban - az Ni_2P valóban egy nagyon aktív vegyület a tiofén HDS és kinolin HDN katalitikus reakcióban. Foszfor hozzáadására a nikkel tartalmú szén-, SiO_2 -, és Al_2O_3 -hordozós katalizátorok kinolin HDN aktivitása jelentősen nő, és egyes esetekben (pl. $\text{P/C} + \text{Ni(7)/SiO}_2$) még az ipari, foszfor tartalmú $\text{NiMoP/Al}_2\text{O}_3$ katalizátor aktivitását is meghaladja. Általában elmondható, hogy a

foszfornak csak viszonylag kis pozitív hatása van a tiofén HDS-ben, de az aktivitást növelő hatás sokkal erősebb a HDN reakciókban.

20 m% számított nikkel-foszfid tartalmú CMK-5 szénhordozós nikkel-foszfid prekursorokat állítottunk elő. A prekursorok aktiválása során a feleslegben levő foszfor maradéktalanul eltávozik és Ni_2P képződik (a sztöchiometrikus (S) mennyiségű P-t tartalmazó katalizátorokban egy kevés Ni_{12}P_5 mellett) közel egységes, viszonylag nagy átmérőjű részecskék formájában. A tisztán Ni_2P tartalmú katalizátorok a kétféle aktív fázist tartalmazó (S) katalizátornál jóval nagyobb katalitikus aktivitást mutatnak a párhuzamos tiofén HDS és piridin HDN reakcióban, de nem éri el a hagyományos referencia katalizátor ($\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$) aktivitását. Az Ni_2P (és Ni_{12}P_5) aktív fázisok valószínűleg nem lépnek be a CMK-5 hordozó mezopórusaiba.

A 20 m% számított nikkel-foszfid tartalmú SBA-15 hordozós prekursorokból nem távozik el maradéktalanul a feleslegben levő foszfát az aktiválás során, hanem eltömi a pórusokat és inhomogén nikkel-foszfid aktív fázis eloszlást, ennek következtében kisebb diszperzitást eredményez a sztöchiometrikus (S) katalizátorhoz képest. A redukció alatt a hőmérséklet emelésével előbb fém nikkel, majd Ni_3P , aztán Ni_{12}P_5 , végül Ni_2P fázisok képződnek, de foszforfeleslegben felgyorsul a redukció. A kalcinálásnak nincs érdemleges hatása ezekre a folyamatokra. CO kemisorpcióval az aktív helyek sűrűsége megmérhető, mert infravörös spektroszkópiával kimutattuk, hogy egy $\text{Ni}^{\delta+}$ aktív helyhez kb. egy CO molekula kötődik, de a foszforfelesleggel rendelkező katalizátorokban az erősen savas felületi foszfátokhoz is kapcsolódik CO. A kizárólag Ni_{12}P_5 fázist tartalmazó (S) katalizátorban az aktív helyek sűrűsége közel háromszorosa egy $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ katalizátorra az irodalomban közölt értéknek. Az Ni_{12}P_5 fázist tartalmazó katalizátorok kismértékben szulfidálódnak és a képződő nikkel-foszfoszulfid aktív fázis tömbi és felületi összetétele meglepően jó egyezést mutat.

A redukciót követően az Ni_{12}P_5 fázist tartalmazó (S) katalizátor nagyobb HDS és HDN konverziót, valamint a katalizátor tömegegységére vonatkoztatott aktivitást mutat, mint az Ni_2P fázist és foszforfelesleget (is) tartalmazó katalizátorok. Az utóbbi katalizátoroknak viszont jóval nagyobb az aktív helyek sűrűségére vonatkoztatott katalitikus aktivitása. A párhuzamos DBT HDS és OMA HDN reakciók előrehaladtával a különböző foszfortartalmú katalizátorok közötti kezdeti aktivitás- és szelektivitásbeli különbségek részben kiegyenlítődnek, tehát valószínűleg a katalitikus reakció során képződő H_2S hatékonyan szulfidálja a katalizátort és mind a sztöchiometrikus foszfortartalmú, mind a foszforfelesleget tartalmazó katalizátorokban kialakul a legaktívabb nikkel-foszfoszulfid fázis, amelynek pontos sztöchiometriája egyelőre ismeretlen.

„Enyhe” körülmények között, 773 K hőmérsékleten történt redukcióval állítottunk elő 10, 20 és 30 m% számított nikkel-foszfid tartalmú SBA-15 hordozós - SBA10, SBA20 és SBA30-al jelölt - katalizátorokat. Az SBA20 katalizátor fém Ni és Ni_3P keverékéig, az SBA30 katalizátor pedig Ni_{12}P_5 és Ni_2P fázisokig redukálódik. Az SBA20 és SBA30 katalizátorokban az aktív helyek CO kemisorpcióval meghatározott sűrűsége 4-5-szöröse az $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ referencia katalizátor diszperzitásának. A párhuzamos DBT HDS és OMA HDN katalitikus reakció során az „enyhe” körülmények között redukált katalizátorok aktivitásokban és szelektivitásokban tapasztalt, a 873 K hőmérsékleten redukált katalizátorokénál jóval nagyobb stabilitása valószínűleg a 723 K hőmérsékleten $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ gázeleggyel történt előszulfidálás következménye, aminek az eredményeképpen kialakul(hat) bennük a katalitikusan legaktívabb nikkel-foszfoszulfid fázis. Konverzióban kifejezett és tömegegységre vonatkoztatott katalitikus aktivitásuk nagymértékben növekszik az aktív fázis tartalommal. Az SBA30 katalizátor kiemelkedően nagy DBT HDS és OMA HDN aktivitást mutat a hagyományos ipari és saját készítésű $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ referencia katalizátorokhoz képest. Az SBA30 katalizátor difenil HDS és toluol HDN szelektivitása a legalacsonyabb, ami azt mutatja, hogy mindkét reakcióban több végtermék képződik rajta, mint a többi katalizátoron. A fáradt katalizátorok PGAA módszerrel meghatározott összetétele alapján az aktív fázis optimális sztöchiometriája $\text{Ni}_{2,5}\text{P}_{1,0}\text{S}_{0,5}$ lehet.

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Mindenekelőtt köszönetemet fejezem ki Paál Zoltánnak a munkámban mindenre kiterjedő segítségével. Ő volt az, aki bevezetett a katalíziskutatásba, Tőle kaptam tudományos továbbképzési ösztöndíjasként a hidrodesszulfurálás témáját, Ő volt témavezetőm kandidátusi értekezésem megírásakor és a védés után is évekig együtt dolgoztunk ebben a témában.

B.Nagy János Professzor Úrnál Namurben betekintést nyertem az NMR spektroszkópia világába, értékes tanácsait és segítségét köszönöm.

Az MTA Izotóp(kutató) Intézetében legközvetlenebb munkatársaim a hidrodesszulfurálás témakörében Dobrovolszky Mária, Manninger István, néhai Matusek Károly és néhai Szilágyi Tibor voltak, akiknek áldozatos munkáját ezúton köszönöm. Megköszönöm továbbá az MTA Kémiai Kutatóközpontból Mink János támogatását, valamint Mihály Judith, Pfeifer Éva, Mihályi Magdolna, Szegedi Ágnes, Sajó István és Hegedüs Mihály hozzájárulását a munkámhoz. Köszönöm továbbá a munkámban itthon közreműködő külföldi kollégák (Xu Xian Lun, Valerij Rozanov, Jelena Rozanova) és diákok (Gaby de Vries, Michaela Schikorra és François Moreau) segítségét.

Az Eindhoveni Műszaki Egyetemen San de Beer irányítása mellett ismertem meg, hogy posztdoktorális ösztöndíjasként hogyan lehet egyszerre három témában is eredményesen dolgozni. Emiel Hensen lehetőséget biztosított a nagynyomású reaktor használatára és sokat segített az eredmények értelmezésében, amelyért nagyon hálás vagyok neki. Köszönöm hollandiai kollégáim, Wylliam Robinson, Wim Welters, Dilip Poduval, Alessandro Coumans és Adelheid Elemans-Mehring segítségét, valamint Prof. Rutger van Santen értékes tanácsait.

Koreában Ryong Ryoo Professzor ösztöndíjjal támogatta a munkámat, hordozókat bocsátott rendelkezésemre a katalizátorok előállításához, valamint két diákja Minkee Choi és Hei Seung Kim áldozatos munkával jellemezte a katalizátorokat, amelyet köszönök nekik.

A Bécsi Műszaki Egyetemen Hannelore Vinek és Johannes Lercher vezetett be az *in situ* infravörös spektroszkópia rejtelseibe, irányításukat és tanácsaikat köszönöm. Gabrielle Mirth-től és Karin Föttingertől sok gyakorlati segítséget kaptam, Ngan H. Pham vietnámi ösztöndíjassal pedig részben közös témán dolgoztunk együtt.

Köszönöm Zdeňek Vítnek, hogy Prágában a nagynyomású reaktorban elvégezte a tiofén HDS és piridin HDN katalitikus aktivitás méréseket és értelmezte az eredményeket.

Köszönöm az Európai Uniónak, hogy az általuk szponzorált két JOULE projektben résztvehettem, az Osztrák Tudományos Tanácsnak a Liese Meitner posztdoktori ösztöndíját, a Magyar Tudományos Akadémiának és az FNRS-nek (Belgium) a pénzügyi támogatást a Namurben végzett munkámhoz, valamint a Tét Alapítvány osztrák ösztöndíját.

HIVATKOZÁSOK

- [1] H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth, *Hydrotreating Catalysis, Science and Technology*, Springer, Berlin, 1996.
- [2] R. Prins, *Advances in Catalysis* **46** (2002) 399.
- [3] R.G. Leliveld, S.E. Eijsbouts, *Catal. Today* **130** (2008) 183.
- [4] T. Korányi, Z. Paál, *Kémiai Közlemények* **64** (1985) 127.
- [5] T.C. Ho, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **30** (1988) 117.
- [6] R. Prins, V.H.J. de Beer, G.A. Somorjai, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **31** (1989) 1.
- [7] R. Prins in G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Ed.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. **4**, Wiley, Weinheim, 1997, p. 1908.
- [8] R. Iwamoto, J. Grimblot, *Advances in Catalysis* **44** (2000) 417.
- [9] S. Ted Oyama, *J. Catal.* **216** (2003) 343.
- [10] W.R.A.M. Robinson, T.I. Korányi, A.M. van der Kraan, V.H.J. de Beer, Final Report E. C. Contract JOUF-0049-C, 1994.
- [11] W.R.A.M. Robinson, J.N.M. van Gestel, T.I. Korányi, S. Eijsbouts, A.M. van der Kraan, J.A.R. van Veen, V.H.J. de Beer, *J. Catal.* **161** (1996) 539.
- [12] T.I. Korányi, *Appl. Catal. A* **239** (2003) 253.
- [13] S.T. Oyama, X. Wang, Y.-K. Lee, W.-J. Chun, *J. Catal.* **221** (2004) 263.
- [14] B. Delmon in G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Ed.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. **1**, Wiley, Weinheim, 1997, p. 264.
- [15] S. Eijsbouts, *Appl. Catal. A* **158** (1997) 53.
- [16] A.N. Startsev, *J. Mol. Catal. A* **152** (2000) 1.
- [17] E. Furimsky, F.E. Massoth, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **47** (2005) 297.
- [18] J.K. Minderhoud, J.A.R. van Veen, *Fuel Processing Technology* **35** (1993) 87.
- [19] A. Redey, J. Goldwasser, W.K. Hall, *J. Catal.* **113** (1988) 82.
- [20] M. Henker, K.-P. Wendlandt, J. Valyon, P. Bornmann, *Appl. Catal.* **69** (1991) 205.
- [21] B.C. Gates, J.R. Katzer, G.C.A. Schuit, *Chemistry of Catalytic Processes*, McGraw-Hill, New York, 1979.
- [22] B. Delmon, *Appl. Catal.* **15** (1985) 1.
- [23] P. Grange, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **21** (1980) 135.
- [24] F. Delannay, *Appl. Catal.* **16** (1985) 135.
- [25] A. Stanislaus, M. Absi-Halabi, K. Al-Dolama, A. Katrib, M. Ismail, *Appl. Catal.* **41** (1988) 109.

- [26] B. Scheffer, N.J.J. Dekker, P.J. Mangnus, J.A. Moulijn, *J. Catal.* **121** (1990) 31.
- [27] P. Arnoldy, J.A.M. van den Heijkant, G.D. de Bok, J.A. Moulijn, *J. Catal.* **92** (1985) 35.
- [28] S.M.A.M. Bouwens, R. Prins, V.H.J. de Beer, D.C. Koningsberger, *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 3711.
- [29] S.P.A. Louwers, R. Prins, *J. Catal.* **133** (1992) 94.
- [30] T.F. Hayden, J.A. Dumesic, R.D. Sherwood, T.K. Baker, *J. Catal.* **105** (1987) 299.
- [31] H. Topsøe, B.S. Clausen, N.-Y. Topsøe, P. Zeuthen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **53** (1990) 77.
- [32] J.R. Günter, O. Marks, T.I. Korányi, Z. Paál, *Appl. Catal.* **39** (1988) 285.
- [33] T. Kameoka, H. Yanase, A. Nishijima, T. Sato, Y. Yoshimura, H. Shimada, N. Matsubayashi, *Appl. Catal. A* **123** (1995) 217.
- [34] J.C. Duet, E.M. van Oers, V.H.J. de Beer, R. Prins, *J. Catal.* **80** (1983) 386.
- [35] V.H.J. de Beer, T.H.M. van Sint Fiet, J.F. Engelen, A.C. van Haandel, M.W.J. Wolfs, C.H. Amberg, G.C.A. Schuit, *J. Catal.* **27** (1972) 357.
- [36] V.H.J. de Beer, T.H.M. van Sint Fiet, G.H.A.M. van der Steen, A.C. Zwaga, G.C.A. Schuit, *J. Catal.* **35** (1974) 297.
- [37] R.J.H. Voorhoeve, J.C.M. Stuijver, *J. Catal.* **23** (1971) 228.
- [38] A.L. Farragher, P. Cossee, in *Proc. 5th Intern. Congr. Catal.* (J.W. Hightower Ed.), North Holland, Amsterdam, 1973, p. 1301.
- [39] H. Topsøe, B.S. Clausen, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **26** (1984) 395.
- [40] F. Besenbacher, M. Brorson, B.S. Clausen, S. Helveg, B. Hinnemann, J. Kibsgaard, J.V. Lauritsen, P.G. Moses, J.K. Nørskov, H. Topsøe, *Catal. Today* **130** (2008) 86.
- [41] B. Delmon, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **104** (1995) 173.
- [42] A.M. van der Kraan, M.W.J. Crajé, E. Gerkema, W.L.T.M. Ramselaar, V.H.J. de Beer, *Appl. Catal.* **39** (1988) L7.
- [43] M.W.J. Crajé, V.H.J. de Beer, J.A.R. van Veen, A.M. van der Kraan, *Appl. Catal. A* **100** (1993) 97.
- [44] M.W.J. Crajé, S.P.A. Louwers, V.H.J. de Beer, R. Prins, A.M. van der Kraan, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 5445.
- [45] C.W. Fitz, H.F. Rase, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **22** (1983) 40.
- [46] E.C. DeCanio, J.C. Edwards, T.R. Scalzo, D.A. Storm, J.W. Bruno, *J. Catal.* **132** (1991) 498.
- [47] P. Atanasova, J. Uchtyl, M. Kraus, T. Halachev, *Appl. Catal.* **65** (1990) 53.
- [48] S. Eijsbouts, *Ph.D. Thesis*, Eindhoven Univ. Technol., Eindhoven, 1989.

- [49] C. Stinner, R. Prins, Th. Weber, *J. Catal.* **202** (2001) 187.
- [50] V. Zuzaniuk, C. Stinner, R. Prins, Th. Weber, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **143** (2002) 247.
- [51] C. Stinner, Z. Tang, M. Haouas, Th. Weber, R. Prins, *J. Catal.* **208** (2002) 456.
- [52] V. Zuzaniuk, R. Prins, *J. Catal.* **219** (2003) 85.
- [53] J.A. Rodriguez, J.-Y. Kim, J.C. Hanson, S.J. Sawhill, M.E. Bussell, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 6276.
- [54] S.J. Sawhill, D.C. Phillips and M.E. Bussell, *J. Catal.* **215** (2003) 208.
- [55] S.J. Sawhill, K.A. Layman, D.R. van Wyk, M.H. Engelhard, C. Wang, M.E. Bussell, *J. Catal.* **231** (2005) 300.
- [56] S.T. Oyama, X. Wang, Y.-K. Lee, K. Bando and F. Requejo, *J. Catal.* **210** (2002) 207.
- [57] S. Yang, C. Liang, R. Prins, *J. Catal.* **237** (2006) 118.
- [58] S. Yang, C. Liang, R. Prins, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **162** (2006) 307.
- [59] P. Clark, S.T. Oyama, *J. Catal.* **218** (2003) 78.
- [60] Y. Shu, S.T. Oyama, *Carbon* **43** (2005) 1517.
- [61] Y. Shu, S.T. Oyama, *Chem. Commun.* (2005) 1143.
- [62] A. Wang, L. Ruan, Y. Teng, X. Li, M. Lu, J. Ren, Y. Wang, Y. Hu, *J. Catal.* **229** (2005) 314.
- [63] M. Lu, A. Wang, X. Li, X. Duan, Y. Teng, Y. Wang, C. Song, Y. Hu, *Ener. Fuels* **21** (2007) 554.
- [64] Y.-K. Lee, Y. Shu, S.T. Oyama, *Appl. Catal. A* **322** (2007) 191.
- [65] R. Nava, J. Morales, G. Alonso, C. Ornelas, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. A* **321** (2007) 58.
- [66] A.E. Nelson, M. Sun, A.S.M. Junaid, *J. Catal.* **241** (2006) 180.
- [67] S.T. Oyama, X. Wang, Y.-K. Lee, W.-J. Chun, *J. Catal.* **221** (2004) 263.
- [68] T.S. Rufael, D.R. Huntley, D.R. Mullins, J. Gland, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 13022.
- [69] P.J. Mangnus, A. Bos, J.A. Moulijn, *J. Catal.* **146** (1994) 437.
- [70] T.S. Smit, K.H. Johnson, *J. Mol. Catal.* **91** (1994) 207.
- [71] H. Topsøe, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, N.-Y. Topsøe, J. Hyldtoft, *ACS Div. Pet. Chem. Prepr.* **38** (1993) 638.
- [72] V.M. Kogan, N.T. Dung, V.I. Yakerson, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **104** (1995) 303.
- [73] S. Kasztelan, A. Wambeke, L. Jalowiecki, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, *J. Catal.* **124** (1990) 12.
- [74] S. Kasztelan, D. Guillaume, *Ind. Eng. Res.* **33** (1994) 203.

- [75] H. Xu, C.M. Friend, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 3584.
- [76] T.S. Smit, K.H. Johnson, *Catal. Lett.* **28** (1994) 361.
- [77] M. Neurock, R.A. van Santen, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 4427.
- [78] M.D. Curtis, *ACS Div. Pet. Chem. Prepr.* **38** (1993) 654.
- [79] S.P.A. Louwers, R. Prins, *J. Catal.* **139** (1993) 525.
- [80] C.W. Ward, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **16** (1983) 587.
- [81] H. Beuther, O.A. Larson, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **4** (1965) 177.
- [82] J.A. Rossin, C. Saldarriaga, M.E. Davis, *Zeolites* **7** (1987) 295.
- [83] R. Cid, J.L.G. Fierro, A. López Agudo, *Zeolites* **10** (1990) 95.
- [84] J. Valyon, A. Mészáros-Kis, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **49** (1989) 1015.
- [85] K. Moller, T. Bein, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **49** (1989) 985.
- [86] M. Suzuki, K. Tsutsumi, H. Takahashi, Y. Saito, *Zeolites* **8** (1988) 381.
- [87] G. Calleja, A. de Lucas, R. van Grieken, *Appl. Catal.* **68** (1992) 11.
- [88] R. Szostak, V. Nair, D.K. Simmons, T.L. Thomas, R. Kuvadia, B. Dunson, D.C. Shieh, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **37** (1988) 403 .
- [89] S. Beran, B. Wichterlova, H.G. Karge, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **86** (1990) 3033.
- [90] R. Cid, J. Villaseñor, F. Orellana, J.L.G. Fierro, A. López Agudo, *Appl. Catal.* **18** (1985) 357.
- [91] R. Cid, F. Orellana, A. López Agudo, *Appl. Catal.* **32** (1987) 327.
- [92] J. Leglise, A. Janin, J.C. Lavalley, D. Cornet, *J. Catal.* **114** (1988) 388.
- [93] A. Ezzamarty, E. Catherine, D. Cornet, J.F. Hemidy, A. Janin, J.C. Lavalley, J. Leglise, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **49** (1989) 1025.
- [94] J. Blanchard, M. Breyse, K. Fajerweg, C. Louis, C.-E. Hédoire, A. Sampieri, S. Zeng, G. Pérot, H. Nie, D. Li, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **158** (2005) 1517.
- [95] P. Rayo, Mohan S. Rana, J. Ramírez, J. Ancheyta, A. Aguilar-Elguézabal, *Catal. Today* **130** (2008) 283.
- [96] O.Y. Gutiérrez, F. Pérez, G.A. Fuentes, X. Bokhimí, T. Klimova, *Catal. Today* **130** (2008) 292.
- [97] S. Garg, K. Soni, G.M. Kumaran, M. Kumar, J.K. Gupta, L.D. Sharma, G. Murali Dhar, *Catal. Today* **130** (2008) 302.
- [98] M. Choi, W. Heo, F. Kleitz, R. Ryoo, *Chem. Commun.* (2003) 1340.
- [99] J.-L. Bonardet, J. Fraissard, A. Gédéon, M.-A. Springuel-Huet, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **41** (1999) 115.

- [100] J. Fraissard, T. Ito, *Zeolites* **8** (1988) 350.
- [101] A. Gédéon, J.-L. Bonardet, T. Ito, J. Fraissard, *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 2563.
- [102] T.T.P. Cheung, C.M. Fu, S. Wharry, *J. Phys. Chem.* **92** (1988) 5170.
- [103] M.-A. Springuel-Huet, J. Demarquay, T. Ito, J. Fraissard, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **37** (1988) 183.
- [104] T. Ito, J. Fraissard, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **83** (1987) 451.
- [105] N. Bansal, C. Dybowski, *J. Phys. Chem.* **92** (1988) 2333.
- [106] E.G. Derouane, J.M. André, A.A. Lucas, *Chem. Phys. Lett.* **137** (1987) 336.
- [107] E.G. Derouane, J.B. Nagy, *Chem. Phys. Lett.* **137** (1987) 341.
- [108] E.W. Scharpf, R.W. Crecely, B.C. Gates, C. Dybowski, *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 9.
- [109] J.R. van Wazer, *Phosphorus and its Compounds*, Interscience, New York, 1958.
- [110] B. Aronson, T. Lundström, S. Rundqvist, *Borides, Silicides and Phosphides*, Methuen, London, 1965.
- [111] S. Rundqvist, *Arkiv för Kemi*, **20** (1962) 67.
- [112] E. Larsson, *Arkiv för Kemi*, **23** (1965) 335.
- [113] Y. Sasaki, A. Kato, S. Ueda, *J. Electrochem. Soc.* **118** (1971) 101.
- [114] C.E. Myers, T.J. Conti, *J. Electrochem. Soc.* **132** (1985) 454.
- [115] J.C. Hutter, *Ann. Chim.* **8** (1953) 450.
- [116] W. Jeitschko, U. Flörke, U.D. Scholz, *J. Solid State Chem.* **52** (1984) 320.
- [117] V.B. Chernogorenko, S.V. Muchnik, K.A. Lynchak, Z.A. Klimak, V.G. Ivanchenko, *Mat. Res. Bull.* **16** (1981) 1.
- [118] G.G. Gawrilov, *Chemical (Electroless) Nickel-Plating*, Portcullis Press, Redhill, 1979.
- [119] A. Walker, C.C. Goldsmith, *Thin Solid Films* **53** (1978) 217.
- [120] M.R. Lambert, D.J. Duquette, *Thin Solid Films* **177** (1989) 207.
- [121] E. Tóth-Kádár, I. Bakonyi, A. Sólyom, J. Hering, G. Konczos, *Surf. Coat. Techn.* **31** (1987) 31.
- [122] S. Motojima, M. Naito, M. Hayashi, *J. Crystal Growth* **73** (1985) 111.
- [123] D.J. Siconolfi, R.P. Frankenthal, *J. Electrochem. Soc.* **136** (1989) 2475.
- [124] S. Motojima, Y. Nakayama, *J. Less-Common Metals* **118** (1986) 109.
- [125] K. Adachi, M. Matsui, F. Kimura, Y. Omata, *J. Phys. Soc. Japan* **49** (1980) 1629.
- [126] R. Henry, H. Nahagian, J. Steger, A. Wold, *Inorg. Chem.* **14** (1975) 2912.
- [127] R. Henry, H. Nahagian, J. Steger, A. Wold, *Inorg. Chem.* **14** (1975) 2915.
- [128] A.I. Soklakov, V.V. Nechaeva, *Inorg. Mater.* **5** (1969) 843.

- [129] A.I. Soklakov, V.V. Nechaeva, *Inorg. Mater.* **6** (1970) 873.
- [130] H. Hahn, W. Klingen, *Naturwiss.* **52** (1965) 494.
- [131] H. Loboué, C. Guillot-Deudon, A.F. Popa, A. Lafond, B. Rebours, C. Pichon, T. Cseri, G. Berhault, C. Geantet, *Catal. Today* **130** (2008) 63.
- [132] S.C. Fung, *U.S. Patent* 4,359,406 (1982).
- [133] S.G. Kukes, S.L. Parrott, *U.S. Patent* 4,687,568 (1987).
- [134] D. Jingfa, Z. Xiping, M. Enze, *Appl. Catal.* **37** (1988) 339.
- [135] D. Jingfa, Z. Xiping, *Solid State Ionics* **32/33** (1989) 1006.
- [136] N.P. Sweeny, C.S. Rohrer, O.W. Brown, *J. Amer. Chem. Soc.* **80** (1958) 799.
- [137] F. Nozaki, R. Adachi, *J. Catal.* **40** (1975) 166.
- [138] F. Nozaki, M. Tokumi, *J. Catal.* **79** (1983) 207.
- [139] K. Brozyna, Z. Dziewiecki, *Appl. Catal.* **35** (1987) 211.
- [140] A. Andreev, Ch. Vladov, L. Prahov, P. Atanasova, *Appl. Catal. A* **108** (1994) L97.
- [141] P. Tétényi, L. Gucci, Z. Paál, *Acta Chim.* **83** (1974) 37.
- [142] T.I. Korányi, Z. Paál, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **53** (1990) 261.
- [143] T.I. Korányi, I. Manninger, Z. Paál, O. Marks, J.R. Günter, *J. Catal.* **116** (1989) 422.
- [144] T.I. Korányi, T. Szilágyi, I. Manninger, Z. Paál, *Polyhedron* **5** (1986) 225.
- [145] Z. Paál, M. Dobrovolszky, T. Korányi, P. Tétényi, *Kém. Közl.* **80** (1995) 13.
- [146] T. Szilágyi, T.I. Korányi, Z. Paál, J. Tilgner, *Catal. Lett.* **2** (1989) 287.
- [147] T.I. Korányi, I. Manninger, Z. Paál, *Solid State Ionics* **32/33** (1989) 1012.
- [148] T.I. Korányi, G. de Vries, Z. Paál, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **96** (1987) 997.
- [149] T.I. Korányi, V. Rozanov, R. Kremó, Z. Paál, *J. Molec. Catal.* **63** (1990) 31.
- [150] T.I. Korányi, Z. Paál, J. Leyrer, H. Knözinger, *Appl. Catal.* **64** (1990) L5.
- [151] T.I. Korányi, M. Schikorra, Z. Paál, R. Schlögl, J. Schütze, M. Weseman, *Appl. Surf. Sci.* **68** (1993) 307.
- [152] T.I. Korányi, G. de Vries, X.X. Lun, Z. Paál, *Catal. Today* **5** (1989) 185.
- [153] T.I. Korányi, Z. Paál, *Appl. Surf. Sci.* **52** (1991) 141.
- [154] A.M. Venezia, V. La Parola, G. Deganello, D. Cauzzi, G. Leonardi, G. Predieri, *Appl. Catal. A* **229** (2002) 261.
- [155] T.I. Korányi, G. de Vries, X.X. Lun, Z. Paál, *Catal. Today* **5** (1989) 185.
- [156] T.I. Korányi, M. Dobrovolszky, T. Koltai, K. Matusek, Z. Paál, P. Tétényi, *Fuel Process. Technol.* **61** (1999) 55.

- [157] H.R. Reinhoudt, Y. van der Meer, A.M. van der Kraan, A.D. van Langeveld, J.A. Moulijn, *Fuel Process. Technol.* **61** (1999) 43.
- [158] W.R.A.M. Robinson, J.A.R. van Veen, V.H.J. de Beer, R.A. van Santen, *Fuel Process. Technol.* **61** (1999) 89.
- [159] M. Henker, K.-P. Wendlandt, J. Valyon, P. Bornmann, *Appl. Catal.* **69** (1991) 205.
- [160] J. Valyon, M. Henker, K.-P. Wendlandt, *React. Kinet. Catal. Lett.* **38** (1989) 273.
- [161] G. Engelhardt, D. Michel, *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, Wiley, New York, 1987.
- [162] T.I. Korányi, J. B.Nagy, *React. Kinet. Catal. Lett.* **85** (2005) 131.
- [163] L. Qu, W. Zhang, P.J. Kooyman, R. Prins, *J. Catal.* **215** (2003) 7.
- [164] R. Navarro, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, P.T. Vasudevan, J.F. Cambra, M.B. Guemez, P.L. Arias, *Fuel Process. Technol.* **61** (1999) 73.
- [165] T. Koltai, V. Galsán, P. Tétényi, *React. Kinet. Catal. Lett.* **67** (1999) 391.
- [166] F.E. Massoth, T. Koltai, P. Tétényi, *J. Catal.* **203** (2001) 33.
- [167] T.I. Korányi, L.J.M. van de Ven, W.J.J. Welters, J.W. de Haan, V.H.J. de Beer, R.A. van Santen, *Colloids and Surfaces A* **72** (1993) 143.
- [168] T.I. Korányi, L.J.M. van de Ven, W.J.J. Welters, J.W. de Haan, V.H.J. de Beer, R.A. van Santen, *Catal. Lett.* **17** (1993) 105.
- [169] T.I. Korányi, A. Jentys, H. Vinek, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **94** (1995) 582.
- [170] T.I. Korányi, N.H. Pham, A. Jentys, H. Vinek, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **106** (1997) 509.
- [171] T.I. Korányi, F. Moreau, V.V. Rozanov, E.A. Rozanova, *J. Mol. Struct.* **410-411** (1997) 103.
- [172] C.A. Emeis, *J. Catal.* **141** (1993) 347.
- [173] W.J.J. Welters, V.H.J. de Beer, R.A. van Santen, *Appl. Catal. A* **119** (1994) 253.
- [174] I. Kiricsi, C. Flego, G. Pazzuconi, W.O. Parker, R. Millini, C. Perego, G. Bellusi, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 4627.
- [175] R.A. Nyquist, R.O. Kagel, *IR Spectra of Inorganic Compounds*, Academic, New York, 1971.
- [176] C.L. Garcia, J.A. Lercher, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 10729.
- [177] C.L. Garcia, J.A. Lercher, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 2230.
- [178] C.L. Garcia, J.A. Lercher, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 2669.
- [179] W.J.J. Welters, G. Vorbeck, H.W. Zandbergen, J.W. de Haan, V.H.J. de Beer, R.A. van Santen, *J. Catal.* **150** (1994) 155.

- [180] W.J.J. Welters, T.I. Korányi, V.H.J. de Beer, R.A. van Santen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **75C** (1993) 1931.
- [181] T.I. Korányi, A. Jentys, H. Vinek, in *Proc. 1st World Congr. Environmental. Catal.* (G. Centi, C. Cristiani, P. Forzatti and S. Perathoner, Eds.), p. 427-430, SCI Pub., Rome, 1995.
- [182] J.S. Shabtai, személyes közlés.
- [183] V. Pejovic, L. Radonjic, M. Jancic, *Thin Solid Films* **145** (1986) 213.
- [184] S. Rundqvist, *Acta Chem. Scand.* **15** (1961) 451.
- [185] C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg (Eds.), *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer, Eden Prairie, 1978.
- [186] V.V. Nemoshkalenko, V.V. Didyk, V.P. Krivitskii, A.I. Senkevich, *Zh. Neorg. Khim.* **28** (1983) 2182.
- [187] I.M. Kolthoff, E.B. Sandell, *Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, Macmillan, New York.
- [188] J. Bachelier, J.C. Duchet, D. Cornet, *J. Phys. Chem.* **84** (1980) 1925.
- [189] J. Bachelier, J.C. Duchet, D. Cornet, *J. Catal.* **87** (1984) 283.
- [190] S.M.A.M. Bouwens, N. Barthe-Zafir, V.H.J. de Beer, R. Prins, *J. Catal.* **131** (1991) 326.
- [191] R. Ryoo, C.H. Ko, M. Kruk, V. Antochshuk, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 11465.
- [192] S.H. Joo, S.J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature* **412** (2001) 169.
- [193] L.A. Solovyov, T.-W. Kim, F. Kleitz, O. Terasaki, R. Ryoo, *Chem. Mater.* **16** (2004) 2274.
- [194] T.I. Korányi, Z. Vít, J. B.Nagy, *Catal. Today* **130** (2008) 80.
- [195] T.I. Korányi, Z. Vít, D.G. Poduval, R. Ryoo, H.S. Kim, E.J.M. Hensen, *J. Catal.* **253** (2008) 119.
- [196] T.I. Korányi, R. Ryoo, H.S. Kim, E.J.M. Hensen, É. Pfeifer, Á. Szegedi, R.M. Mihályi, *Extended Abstract, 14th ICC*, Seoul, Korea, 2008.
- [197] X. Wang, P. Clark, S.T. Oyama, *J. Catal.* **208** (2002) 321.
- [198] H.P. Klug, L.E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures*, Wiley, New York, 1954.
- [199] T.I. Korányi, É. Pfeifer, J. Mihály, K. Föttinger, *J. Phys. Chem. A* (közlésre beküldve).
- [200] K.A. Layman, M.E. Bussell, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 10930.

- [201] F. Sun, W. Wu, Z. Wu, J. Guo, Z. Wei, Y. Yang, Z. Jiang, F. Tian, C. Li, *J. Catal.* **228** (2004) 298.
- [202] J. Cinibulk, Z. Vít, *Appl. Catal. A* **180** (1999) 15.
- [203] Z. Vít, J. Cinibulk, D. Gulková, *Appl. Catal. A* **272** (2004) 99.
- [204] Z. Vít, M. Zdražil, *J. Catal.* **119** (1989) 1.
- [205] Y.-K. Lee, S.T. Oyama, *J. Catal.* **239** (2006) 376.
- [206] M. Houalla, N.K. Nag, A.V. Sapre, D.H. Broderick, B.C. Gates, *AIChE J.* **24** (1978) 1015.
- [207] M. Egorova, R. Prins, *J. Catal.* **221** (2004) 11.